КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

МОСКВА АТОМИЗДАТ 1974

УДК (669.018.45+669.018.45 : 546.281) : 66.065

Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. М., Атомиздат, 1974, 264 с. (Авт.: Иванов В. Е., Нечипоренко Е. П., Криворучко В. М., Сагалович В. В.)

Рассмотрены методы получения чистых металлов и сплавов, а также покрытий из тугоплавких металлов путем осаждения из газовой фазы с участием химической реакции (водородное восстановление и термическое разложение легколетучих металлсодержащих соединений). Изложены теоретические основы процессов, значительное внимание уделено их аппаратурному оформлению.

Описываются свойства получаемых металлов, которые находят широкое применение в современной технике. Рассматриваются возможности регулирования параметров процесса с целью получения материалов с заданным комплексом физико-химических, механических и других свойств. Уделено внимание перспективам развития методов осаждения из газовой фазы и расширения применений этих методов.

Книга содержит 64 рисунка, 54 таблицы. Библиография — 379 наименований.

К $\frac{31008-060}{034(01)-74}$ 60—74

© Атомиздат, 1974

ПРЕДИСЛОВИЕ

Из многочисленных методов получения чистых металлов и материалов с заданными свойствами, необходимых для современной техники, кристаллизация из газовой фазы привлекает все большее внимание исследователей и технологов. Этот метод за последние годы получил широкое распространение.

Под термином «кристаллизация из газовой фазы» в общем случае подразумеваются такие процессы, как водородное восстановление металлов, термическое разложение и диспропорционирование металлсодержащих соединений различного рода, так называемые транспортные реакции и т. д. Часто к этой категории процессов относят также конденсацию паров металлов в вакууме. Все эти методы чрезвычайно перспективны и представляют значительный научный и практический интерес.

Некоторые из перечисленных способов были открыты еще в конце XIX века и нашли широкое применение для получения особо чистых металлов: циркония, титана и др. (методы ван Аркеля и де Бура). Другие способы, как например, осаждение из газовой фазы металлических и неметаллических материалов для получения покрытий, пленок и изделий из тугоплавких металлов, все еще развиваются.

Благодаря простоте технологии и возможности получения металлов с заданными свойствами методы химической кристаллизации из газовой фазы стоят в ряду наиболее перспективных в арсенале современной техники.

К сожалению, разработка теоретических основ этих процессов находится лишь на начальной стадии, их кинетические характеристики изучены плохо и технология этих процессов практически основана на эмпирических данных и подборе оптимальных условий. Это в значительной мере сдерживает развитие самих методов и препятствует их более широкому применению в производстве.

Поэтому обобщение имеющихся экспериментальных данных по осаждению из газовой фазы, тщательный анализ результатов их практического использования в различных условиях и для различных материалов, а также сравнение результатов, полученных этим и другими методами, и, наконец, оценка степени

применимости существующих теоретических представлений, касающихся кристаллизации из газовой фазы, к процессам получения этим способом металлов, сплавов и соединений с определенными свойствами — весьма актуальная и крайне необходимая задача.

Однако литературы, посвященной получению тугоплавких материалов из газовой фазы, очень мало. Изданная в середине шестидесятых годов под редакцией К. Пауэлла, Дж. Оксли и Дж. Блочера монография «Осаждение из газовой фазы» (Пер. с англ. Атомиздат, 1970) является практически единственной и далеко не полной (в ней, в частности, отсутствуют работы советских ученых). Уже после выхода монографии появились публикации, содержащие новые, более точные данные, учет которых требует уточнения разработанных ранее теоретических положений и новой оценки отдельных стадий процесса осаждения из газовой фазы.

Данной проблеме и посвящена настоящая работа, которая обобщает новейшие результаты по осаждению тугоплавких металлов из газовой фазы, опубликованные как в СССР, так и за рубежом.

Рассматриваются процессы получения тугоплавких металлов, и изделий из них методом осаждения из газовой фазы. Приводятся описания недавно разработанных способов получения тугоплавких металлов разложением металлсодержащих соединений при помощи электронного удара и приложения высокочастотного поля.

Подробно анализируется влияние условий осаждения (температуры, скорости потоков, электрического поля и т. д.) на свойства получаемых материалов.

Приведенный большой фактический материал, несомненно, интересен и полезен специалистам, занимающимся данной проблемой, и будет способствовать дальнейшему развитию методов осаждения из газовой фазы.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники способствовало проведению интенсивных исследований в области получения жаропрочных тугоплавких материалов для работы в агрессивных средах. Большинство тугоплавких металлов, обладая хорошей жаропрочностью в вакууме, интенсивно окисляется в кислородсодержащей атмосфере при высоких температурах. В решении проблемы разработки тугоплавких жаропрочных и жаростойких материалов исследователи-материаловеды в основном идут двумя путями.

Первый из них состоит в получении жаропрочных сплавов путем легирования тугоплавких металлов. При этом особое внимание обращается на чистоту используемых материалов. Во многих областях современной техники уже сейчас используют металлы с содержанием примесей $10^{-6}\%$ и менее, что еще совсем недавно казалось невозможным.

Вторым путем решения проблемы является разработка покрытий, защищающих тугоплавкие металлы от воздействия агрессивных сред. Очень часто к тугоплавким металлам наряду с требованием высокой жаростойкости и жаропрочности предъявляют и другие требования (стойкость в сверхзвуковых агрессивных газовых потоках, определенные тепло- и электрофизические, механические, оптические свойства и т. д.). Получение материалов, обладающих комплексом заданных свойств, представляет задачу чрезвычайной сложности. Более простым и эффективным решением этой задачи многие исследователи считают второй путь — создание защитных тугоплавких покрытий с заданными свойствами.

Разработка новых технологических процессов получения тугоплавких металлических и неметаллических покрытий и развитие науки о защитных покрытиях являются в настоящее время весьма актуальными проблемами, от решения которых в значительной мере зависит развитие многих областей современной техники. Одной из важнейших задач, тесно связанных с применением покрытий, является защита металлов (особенно тугоплавких) от эрозии и газовой коррозии в условиях высокой температуры и сверхзвуковых скоростей газовых потоков. Высокая прочность при повышенной температуре тугоплавких металлов де-

лает их весьма перспективными конструкционными материалами. Однако для использования их в условиях атмосферной и газовой коррозии необходимы защитные покрытия, которые не только существенно повышают антикоррозионные свойства, но могут во многих случаях улучшать механические характеристики металлов и сплавов.

Кроме основного назначения — защиты материалов от коррозии и эрозии в различных агрессивных средах при высокой температуре — покрытия часто используют для того, чтобы обеспечить необходимые поверхностные свойства, такие, как заданная термоэлектронная эмиссия, оптические свойства и др. Детали из стали с тугоплавкими защитными покрытиями могут успешно заменять изделия, целиком изготовленные из тугоплавких металлов. Поскольку некоторые тугоплавкие материалы плохо поддаются обработке, иногда выгодно заменить их деталями из других материалов, с соответствующим покрытием.

Разнообразие требований, предъявляемых к покрытиям, множество областей их применения обусловливает разнообразие физических и физико-химических методов нанесения тугоплавких покрытий, а также разнообразие разработок технического и конструкционного решения.

Из большого числа методов следует отметить лишь некоторые, имеющие наибольшее распространение: испарение в вакууме с последующей конденсацией, диффузионное насыщение в порошках и расплавах, электрическое осаждение, плазменное и газопламенное напыление, катодное распыление и метод осаждения из газовой фазы. Каждый из них обладает своими достоинствами, обусловливающими различные области их применения.

Многие из этих методов достаточно подробно освещены как в отечественной, так и в иностранной литературе. Поэтому здесь лишь проводится сравнение их применительно к проблеме получения тугоплавких защитных покрытий.

Способ испарения и конденсации в высоком и сверхвысоком вакууме [88, 154, 99, 210] выгодно отличается от остальных методов чистотой осаждаемых покрытий, благодаря чему во многих случаях существенно улучшаются физические и механические свойства материалов. Метод широко используют для нанесения металлических защитных покрытий [253, 51]. Большое значение он имеет для получения покрытий из легкоокисляющихся металлов (хрома, алюминия и др.). Метод испарения и конденсации в высоком вакууме находит применение в микроэлектронике для нанесения монокристаллических слоев кремния и германия [243]. Отдельные неудачные попытки получить совершенные слои кремния и германия методом испарения и конденсации [135] были вызваны недостаточно высоким вакуумом. Осаждение в сверхвысоком вакууме (10^{-8}—10^{-10} *мм рт. ст.*) позволяет получать пленки со свойствами, близкими к свойствам

совершенных монокристаллов, но это требует значительного усложнения технологии. Использование молекулярного пучка обеспечивает возможность применения масок для изготовления электронных схем. Однако применение этого метода для нанесения тугоплавких покрытий на изделия сложной конфигурации ограничено.

Одним из наиболее простых способов нанесения металлических покрытий является электролитическое осаждение [26, 96]. Особенно хорошие результаты дает этот метод при нанесении покрытий на материалы, имеющие относительно невысокую температуру плавления, или на материалы, разлагающиеся при невысокой температуре. Широко используют электролиз для осаждения никелевых и хромовых защитных покрытий [50, 249]. Поскольку электролитическое осаждение происходит обычно при комнатной температуре, взаимная диффузия материалов подложки и покрытия оказывается незначительной, поэтому способ успешно применяют для изготовления металлических пленок, не загрязненных материалом подложки, например мишеней для ядерных исследований [101].

В случае получения защитных покрытий электролитическим осаждением отсутствие диффузионного сцепления является серьезным препятствием для их успешной эксплуатации. Следует также отметить, что довольно сложно электролитически осаждать покрытия на непроводящие материалы. Недостатком метода является и то, что чистота получаемых материалов часто бывает невысокой в связи с возможным загрязнением материала покрытия компонентами электролита.

В некоторых случаях большие трудности возникают и при осаждении металлических покрытий, в первую очередь это относится к тугоплавким металлам — молибдену и вольфраму.

В последнее время электролиз находит все более широкое применение для получения металлокерамических материалов, представляющих собой композиции, в которых керамические частицы диспергированы в металлической матрице [229, 324]. Осаждение таких материалов производят из электролита, в котором частицы керамики находятся во взвешенном состоянии. При этом поток керамических частиц к поверхности можно обеспечить посредством электрофореза. Преимуществом метода электрофоретического осаждения является высокая рассеивающая способность электролита, позволяющая получать равномерные покрытия на деталях сложной конфигурации [324]. К недостаткам метода следует отнести, прежде всего то, что процесс проводится при температуре, совершенно недостаточной для обеспечения прочного сцепления керамических частиц с металлом, а также всего покрытия с основой [324].

При электрофоретическом осаждении образуются рыхлые, пористые покрытия, имеющие плотность примерно в 2,5 раза меньшую, чем теоретическая плотность материалов. Такие по-

крытия обычно уплотняют гидростатическим прессованием при давлении 700—7000 *атм*, после чего должно производиться спекание или горячее прессование, что, однако, не всегда возможно.

Определенные трудности возникают при создании металлокерамических материалов на основе тугоплавких металлов, в частности молибдена и вольфрама. Однако, несмотря на недостатки, такая технология применялась [324] для покрытия графитовых изделий керметами на основе карбида тантала, а также для нанесения коррозионнозащитных покрытий из керметов на основе дисилицида молибдена, для получения пленок двуокиси урана в производстве тепловыделяющих элементов ядерных реакторов и т. д.

Покрытия из тугоплавких соединений — окислов, карбидов, боридов и др. — в большинстве случаев осаждают методами плазменного и газопламенного напыления [201]. Большая скорость нанесения как легкоплавких, так и тугоплавких материалов при невысокой температуре (температура поверхности подложки не превышает 100—200° С) обусловливает широкое их применение. К числу недостатков этих методов следует отнести большую пористость и значительную газопроницаемость (общая пористость плазменных покрытий из различных материалов обычно составляет 8—14%) покрытий, недостаточное сцепление образующихся слоев с основой. Указанные методы не позволяют использовать для покрытий материалы, диссоциирующие в процессе нанесения [201]. Поэтому плазменное и газопламенное напыление часто применяют в случае отсутствия или нетехнологичности других методов нанесения тугоплавких покрытий.

Для создания на защищаемой поверхности карбидных, силицидных, боридных и других тугоплавких покрытий успешно используют диффузионное насыщение [92, 190]. Наилучшие результаты дает метод диффузионного насыщения в вакууме [32, 52]. Покрытия, полученные таким способом, могут быть нанесены на изделия любой конфигурации в виде равномерных, хорошо сцепленных с основой слоев, имеющих высокую плотность и малое содержание примесей. Однако этим методом сложно наносить покрытия на легкоплавкие материалы, а также на материалы, имеющие высокое давление пара.

В настоящее время для получения тугоплавких металлических и неметаллических защитных покрытий успешно применяют метод катодного распыления [4, 164], который дает возможность получать хорошее сцепление покрытия с подложкой благодаря очистке поверхности от загрязнения в процессе осаждения. Методом катодного распыления получают пленки, равномерные по толщине, с достаточно высокой чистотой и однородной структурой. Можно получать пленки из сплавов и химических соединений с составом, близким к составу распыляемого материала. Возможности метода ограничивают низкая скорость

осаждения, трудность нанесения материалов, диссоциирующих в вакууме и трудности нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации.

В последние годы все большее распространение в различных областях современной техники получает метод осаждения металлических и неметаллических материалов из газовой фазы, сопровождающийся химической реакцией [17, 114, 340]. Несмотря на то, что метод осаждения из газовой фазы был известен еще в конце XIX столетия (Лодыгин, Монд), а в тридцатых годах нашего столетия получил промышленное использование в производстве чистых металлов (Zr, Hf, Ti), лишь совсем недавно он стал применяться для получения защитных покрытий и формирования изделий. Метод этот носит различные названия (осаждение из газовой фазы, парогазовое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы и т. п.), в той или иной мере отражающие сущность метода. Наиболее удачным авторы работы [231] считают термин «осаждение из газовой фазы с использованием химической реакции». Подготовительный комитет конференции по химическому осаждению из газовой фазы тугоплавких металлов, сплавов и соединений [341] принял для этого метода термин «Chemical Vapor Deposition», который в настоящее время в США является общепринятым.

Для определения этих процессов Шефталь [114] предлагает именовать процесс «кристаллизация из газовой фазы с участием химической реакции». Этот термин следует признать наиболее приемлемым и отражающим физическую сущность протекающих процессов. Вероятно, равнозначным данному является также термин «химическая кристаллизация из газовой фазы». К числу основных разновидностей метода кристаллизации из газовой фазы следует отнести:

1. Термическое разложение легколетучих металлсодержащих соединений

$$MeX_{n(г)} \rightarrow Me_{(тв)} + nX_{(г)}.$$

2. Водородное восстановление галогенидов

$$MeX_{n(г)} + \frac{n}{2} H_{2(г)} \rightarrow Me_{(тв)} + nHX_{(г)}.$$

3. Диспропорционирование галогенидов

$$\frac{m}{n} MeX_{n(г)} \rightarrow \left(\frac{m}{n} - 1\right) Me_{(тв)} + MeX_{m(г)} \qquad (m > n),$$

а также так называемое диффузионное насыщение из газовой фазы, включающее осаждение таких элементов, как Si, B, C, Al и др. [70, 313], по одной из приведенных реакций и последующую диффузию их с образованием на покрываемой поверхности тугоплавких соединений.

Общим для всех этих методов является то, что к нагретой поверхности поступают пары легколетучего соединения металла и в результате химической реакции на покрываемой поверхности образуется покрытие заданного состава. Остальные продукты реакции находятся в газообразном состоянии и либо удаляются из реакционной системы, либо поступают в зону образования металлсодержащего соединения. Принято различать две разновидности метода химической кристаллизации из газовой фазы [114, 187] — реакции переноса и парофазные реакции.

Реакции переноса могут быть осуществлены либо в запаянной ампуле (закрытый способ), либо в проточной системе (открытый способ). С точки зрения процессов кристаллизации, протекающих на покрываемой поверхности, эти способы по существу тождественны.

Особенностью кристаллизации из газовой фазы в закрытом способе [69, 132, 352] является то, что небольшим количеством транспортирующего агента-растворителя может быть перенесено большое количество осаждаемого материала. В качестве растворителей используют галогены, чаще всего иод, а также серу, селен, теллур, мышьяк, фосфор и другие металлоиды и их соединения с водородом. В зоне низкой температуры образуются пары соединения элемента, порошок (стружка) которого находится в реакционной ампуле, диффундирующие к нагретой подложке, где происходит осаждение материала. Освобождающийся металлоид-растворитель диффундирует в зону источника и переносит новые порции элемента.

Для открытого способа реакций переноса [61, 377] характерно одностороннее направление газового потока, удаляемого из реакционной системы вместе с продуктами реакции после кристаллизации вещества. Химические транспортные реакции переноса находят широкое применение при очистке различных материалов [17, 145, 197, 223]. Многими исследованиями показано, что при этом можно получать монокристаллические слои, обладающие высокой степенью совершенства, поэтому химические транспортные реакции успешно используют для получения полупроводниковых слоев (Si, Ge, Ga, As, GaP, GaAs и др.) в микроэлектронике [127, 362].

Однако способ транспортных реакций переноса, особенно закрытый вариант, обладает недостатками, ограничивающими широкое применение его при нанесении защитных тугоплавких покрытий [114, 308]. Процессы в закрытом сосуде обладают ограниченной производительностью, так как скорость осаждения здесь значительно ниже. Конструкция системы обычно не позволяет производить ее очистку или убирать неразложившиеся и газообразные продукты реакции. Такие системы почти всегда содержат загрязнения от заглушек и уплотнителей. Очень сложно в этом случае контролировать чистоту газов и распределение температуры, а следовательно, и осуществлять надежный контроль скорости осаждения и распределения легирующих компонентов в растущем слое. Способ не позволяет получить воспроизводимые результаты при переходе от одной системы к другой. Применение его затруднительно в том случае, если получение металлсодержащего соединения невозможно при обычных условиях, как это имеет место при использовании карбонилов тугоплавких металлов — Mo, W, Cr, Re (карбонилы этих металлов получают при давлениях до 100—200 *атм* [14]).

Значительно более гибким и более перспективным способом кристаллизации из газовой фазы является способ парофазных реакций в проточной системе [144, 248, 316]. В этом случае материалом для кристаллизации служат пары легколетучего металлсодержащего соединения (жидкого или твердого при комнатной температуре), переносимые в реакционный объем с помощью газа-носителя (обычно водорода, иногда аргона, азота и др.). Вследствие взаимодействия с водородом или термического разложения металлсодержащих соединений происходит осаждение кристаллизующегося материала на нагретую поверхность подложки, а непрореагировавшие вещества и газообразные продукты реакции либо удаляются из реакционного объема откачкой, либо увлекаются потоком газа, если процесс протекает при давлениях выше атмосферного [49, 98, 219]. Могут быть использованы восстановители более сильные, чем водород, однако здесь методы металлотермического восстановления не рассматриваются.

Кристаллизация из газовой фазы с помощью парофазных реакций находит широкое применение для самых различных целей [231, 245, 350, 354, 367]. Покрытия, полученные методом кристаллизации из газовой фазы с использованием химической реакции [330], находят широкое применение для защиты сопел, камер сгорания, тиглей, блоков и сердечников, лопаток турбин, микротермопар, термометров, трубопроводов и насосов в химической промышленности, деталей реакторов и т. д.

Частицы керамики (Al_2O_3, UO_2, карбиды), покрытые молибденом и вольфрамом, применяют в качестве катализаторов, а также для получения керметов. Хорошо сопротивляющиеся эрозии покрытия, содержащие карбиды и обладающие высокой твердостью, применяют для сопел ракетных двигателей и для различных трущихся частей [330]. Большие возможности открываются при использовании этого метода для получения материалов в микроэлектронике и квантовой электронике, для получения сверхпроводящих материалов, для формирования готовых изделий (тиглей, носовых конусов ракет, труб и т. д.), а также для создания новых материалов с уникальными свойствами, которые не могут быть получены другими методами [245, 354].

Рассмотрим основные преимущества методов кристаллизации из газовой фазы, обусловливающие широкое применение их и большую перспективность. Многие исследователи отмечают, что

эти методы позволяют получать тугоплавкие металлы и сплавы [109, 47, 257, 355], SiC, UO_2, пирографит [245, 330, 341, 367], нитрид бора [341] с плотностью, близкой к теоретической, а также различные изделия сложной формы из этих материалов, например молибденовые и вольфрамовые трубы, носовые конуса ракет и другие изделия [213, 286, 367].

Разнообразие методов кристаллизации из газовой фазы, охватывающих широкий температурный интервал, дает возможность создавать покрытия на самых различных материалах при достаточно высокой прочности сцепления их с основой. Тугоплавкие металлические и неметаллические покрытия могут быть с успехом нанесены на различные металлы, полупроводники и на непроводящие материалы [82, 315, 366]. Во многих случаях поверхность покрываемых изделий непосредственно в процессе осаждения материала может быть очищена от загрязнений, например путем термообработки в присутствии водорода, что обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с подложкой и более совершенный рост кристаллов.

Очень важной особенностью газофазного метода [231] является возможность нанесения покрытий на изделия очень сложной конфигурации. В силу этого метод кристаллизации из газовой фазы можно считать уникальным. Равномерность покрытия может регулироваться изменением условий осаждения [10] и направленным формированием газового потока (см. гл. 3). В отличие от многих других, этот метод позволяет получать сплавы и соединения в процессе осаждения [160, 267, 271, 297]. Изменением температуры, давления, концентрации реагентов и других параметров можно плавно регулировать и точно контролировать скорость осаждения. Имеется возможность, не прерывая процесса, производить легирование осадка многими элементами, что позволяет получать слои с заданным распределением легирующего компонента по толщине, а также осуществлять осаждение чередующихся слоев различных соединений.

Процессы кристаллизации из газовой фазы широко применяются для получения покрытий с заданными свойствами [93]. К числу характеристик, легко поддающихся регулированию, относятся прежде всего содержание примесей в слоях, а следовательно, и механические свойства получаемых материалов, микроструктура и текстура поверхностных слоев, от которых зависят эмиссионные характеристики, электрические, теплофизические и другие свойства.

Положительным качеством метода является относительная технологическая простота осуществления процесса осаждения из газовой фазы, что позволяет легко создавать установки, пригодные для самых различных целей — от промышленного производства защитных покрытий и монокристаллических слоев в микроэлектронике до покрытия частиц ядерного топлива высокоплотными некорродирующими неметаллическими покрытиями.

Методом осаждения из газовой фазы можно получать материалы с уникальными свойствами. Одним из примеров подобного рода является пиролитический графит — материал, получаемый термическим разложением углеводородов [1, 240, 241]. В зависимости от условий осаждения пирографитных покрытий оси преимущественной ориентации у них могут быть вполне определенным образом расположены относительно подложки. При этом появляется сильная анизотропия свойств осажденного слоя, например, носовые конуса ракет, полученные таким способом, обладают термической проводимостью параллельно поверхности, почти в 100 раз превышающей проводимость в перпендикулярном направлении [245]. Другим, представляющим особый интерес, высокотемпературным материалом, который может быть получен химической кристаллизацией из газовой фазы, является пиролитический нитрид бора [337, 345].

Для металлофизических исследований так же, как и для разработки жаростойких покрытий, требуются высокочистые материалы. В настоящее время достаточно хорошо изучены свойства лишь немногих соединений (Al_2O_3, SiC и некоторых других), для которых разработана технология, обеспечивающая получение их с большой степенью чистоты в монокристаллическом состоянии. В то же время многие другие тугоплавкие соединения (B_4C, BN и др.), имеющие большое значение для развития полупроводниковой высокотемпературной техники и квантовой электроники, отсутствуют в высокочистом виде, хотя только в этом случае применение их открывает реальные возможности радикального улучшения качества многих изделий. К настоящему времени осаждением из газовой фазы получена лишь высокочистая окись алюминия, приготовленная путем гидролиза паров хлорида алюминия, и микрокристаллические и аморфные плотные осадки некоторых других соединений [131, 342, 359].

Развитие метода кристаллизации из газовой фазы могло бы в значительной мере способствовать удовлетворению все возрастающих потребностей металлургии в высокочистых материалах. Многие тугоплавкие металлы, получаемые кристаллизацией из газовой фазы, отличаются очень высокой чистотой, потому что исходные металлсодержащие соединения могут быть с большой эффективностью подвергнуты рафинированию путем дистилляции или ректификации. Для получения металлов в сверхчистом виде могут быть применены все рассмотренные выше реакции, так как в этом случае сам процесс осаждения является одним из этапов очистки.

Тугоплавкие металлы и соединения, получаемые химической кристаллизацией из газовой фазы, содержат незначительное количество примесей, в первую очередь таких, как углерод, кислород, азот и водород. Очистка металлов с помощью транспортных реакций переноса основана на том, что некоторые примеси, содержащиеся в транспортируемом металле, вообще не образуют

летучих соединений при взаимодействии с другими паро- или газообразными веществами или это образование происходит с меньшим изменением изобарно-изотермического потенциала, чем у летучего соединения основного металла [197].

Наибольшие успехи в получении чистых металлов достигнуты применением процесса иодидного рафинирования. Иодидным способом была осуществлена глубокая очистка Ti, Cr, Hf, Zr, Nb, Ta, V, Th, U и других металлов [182, 197, 223]. Этим методом впервые были получены пластичные титан и цирконий, имеющие очень малое содержание углерода, кислорода и азота. Очень высокая чистота молибденовых, вольфрамовых и ниобиевых покрытий достигается при осаждении их в процессе водородного восстановления соответствующих хлоридов и фторидов [47, 165, 318, 355]. Содержание вредных примесей в вольфрамовых покрытиях, полученных восстановлением гексафторида вольфрама в водороде, составляет ~0,0019 вес. % [355].

Известно, что осаждением из газовой фазы с участием химической реакции получен алюминий чистотой 99,999% [197]. В патентной литературе [97] описан способ получения металлов чистотой 99,99999% при обработке галогенидов металлов в плазменном пламени, содержащем водород.

Переработка чернового никеля производится путем термического разложения его карбонила [14]. Таким же способом могут быть очищены и другие металлы, образующие легколетучие карбонильные соединения, а именно: Fe, Co, Cr, Mo, W, Re [14, 16]. Обобщенные сведения о применении химической кристаллизации из газовой фазы для очистки металлов приведены в обзорных работах [17, 145, 197, 223, 367].

Метод химической кристаллизации из газовой фазы (включая процессы диффузионного насыщения из газовой фазы), по мнению многих исследователей, представляется весьма эффективным для нанесения покрытий, защищающих тугоплавкие металлы от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии. Примером такого использования являются графитовые сопла ракет, покрытые тугоплавкими карбидами, в частности карбидом ниобия [247]. Особенно следует отметить возможность получения покрытий из дисилицидов молибдена и вольфрама [313], обеспечивающих, как известно [32, 92, 190], эффективную защиту тугоплавких металлов и сплавов от окисления при высокой температуре. Применение метода кристаллизации из газовой фазы для нанесения защитных покрытий тормозится в основном отсутствием хорошо разработанной технологии этих процессов.

В настоящее время проводятся интенсивные и весьма успешные исследования в области разработки высокопрочных и жаропрочных материалов, а также других материалов с особыми физическими свойствами. Основным направлением таких исследований является разработка стареющих сплавов и выбор оптимальных режимов последующей термообработки. Качественно

новым и, несомненно, более рациональным является путь создания композиционных материалов — гетерогенных структур, синтезируемых из несплавляемых компонентов. Главное преимущество работ этого направления состоит прежде всего в том, что здесь открывается возможность рационального синтеза материалов с заданным комплексом свойств. В этом случае дисперсные фазы принимают на себя роль несущего компонента, даже если они выступают как включения, препятствующие движению дислокаций в матричной среде.

Как показывают расчеты [27], оптимальный эффект упрочнения в металлической матрице достигается при совершенно определенном геометрическом расположении включений, имеющих заданные размеры. Наиболее существенным оказывается то, что включения должны быть максимально прочны для того, чтобы создать заметное сопротивление движению дислокаций. Этому требованию удовлетворяют выращиваемые тем или иным способом монокристальные «усы». Упрочнение тугоплавкими волокнами значительно улучшает физические характеристики жаростойких конструкционных материалов [22, 193]. Связанные материалом матрицы, нитевидные кристаллы обеспечивают достижение значительного упрочнения материалов при высокой температуре. Для того чтобы в полной мере выяснить и использовать возможности, которые открывают такие композиции, необходим широкий набор дисперсных неметаллических фаз в виде монокристаллов типа «усов».

Нитевидные кристаллы обладают исключительно высокой прочностью в широком интервале температур благодаря совершенству кристаллической структуры. Так, нитевидные кристаллы графита, корунда и железа при комнатной температуре имеют предел прочности, равный соответственно 2000, 1500 и 1300 *кгс/мм²*, тогда как прочность массивных образцов указанных материалов не превышает 3 *кгс/мм²* для графита и 30 *кгс/мм²* для корунда и железа [19]. В литературе описаны многочисленные эксперименты по получению нитевидных кристаллов из тугоплавких окислов и многих бескислородных соединений и получению на их основе высокопрочных материалов [131, 342, 359]. Кристаллизацией из газовой фазы получены монокристальные «усы» из окиси алюминия, карбида кремния, большинства металлов, графита и других материалов [148, 156, 191, 251, 353].

Этим, однако, не ограничиваются возможности метода. В литературе сообщается [367], что при осаждении пирографита с одновременным введением некоторых карбидообразующих металлов путем водородного восстановления галогенидов соответствующих металлов получаются материалы с улучшенными характеристиками. Так, совместным осаждением ZrC с пирографитом удается увеличить предел прочности материала на изгиб почти в два раза [367].

Широкое применение находят парофазные реакции в производстве тонких и сверхтонких порошков различных материалов, например окислов металлов (TiO_2, SiO_2 и др.) [40] путем гидролиза соответствующих галогенидов. Хорошие результаты дает применение газофазных методов для получения тонких порошков тугоплавких металлов, в частности молибдена и вольфрама [303, 305, 357]. Восстановлением в водороде хлоридов вольфрама и молибдена получен порошок со средним диаметром частиц 0,01—0,1 *мкм* [303]. Металлические заготовки, изготовленные прессованием такого порошка с последующим спеканием при температуре 1500° С в течение 30 *мин* в атмосфере водорода, имели плотность 94% теоретической и обладали значительно лучшими механическими свойствами, чем изготовленные из стандартного более крупного порошка. Такие порошки по их размерам и характеристикам могут найти уникальное применение в качестве катализаторов, фильтров, при производстве сплавов и т. д.

Широко применяется способ нанесения покрытий на частицы ядерного топлива химическим осаждением из газовой фазы [245, 325, 332].

Весьма интенсивные исследования ведутся во многих странах в направлении использования метода кристаллизации из газовой фазы для улучшения характеристик термоэмиссионных устройств. Наилучшие характеристики термоэмиссионных устройств могут быть получены при использовании равномерно, однородно эмиттирующих поверхностей. Возможность управления текстурными характеристиками поверхностных слоев позволила бы существенно увеличить эффективность таких устройств. Эта задача может быть решена методом кристаллизации из газовой фазы, позволяющим получать тугоплавкие металлические слои с высокой степенью преимущественной ориентации [91, 90, 263], которые, по данным исследований с применением автоэмиссионного микроскопа, обеспечивают высокую однородность эмиссии [294, 296, 320]. Исследования показывают, что химическая кристаллизация из газовой фазы является перспективным методом получения эмиттирующих поверхностей с равномерной и заданной работой выхода электронов.

Следует упомянуть также о возможности получения сверхпроводящих покрытий, например Nb_3Sn, на различных подложках [161, 260, 348]. В настоящее время процесс получения проволоки, покрытой слоем Nb_3Sn методом кристаллизации из газовой фазы, использующейся для изготовления сверхпроводящих соленоидов, усовершенствован до такой степени, что возможно массовое производство такой проволоки [224].

Химическая кристаллизация из газовой фазы — один из наиболее гибких молекулярных процессов выращивания кристаллов [245]. В этом, по-видимому, и заключается главная причина возросшего внимания к ней со стороны специалистов по микро-

электронике и лазерной технике, использующих этот метод для получения монокристаллических пленок и совершенных монокристаллов. Изменением параметров процесса удается проводить кристаллизацию из газовой фазы в условиях, способствующих совершенному кристаллообразованию. Наличие химической реакции делает процессы до некоторой степени авторегулирующимися, в результате чего исключается влияние малых неконтролируемых изменений температуры, давления, концентрации реагентов и т. д. К настоящему времени уже выполнено много работ по выращиванию монокристаллических пленок полупроводниковых материалов осаждением из газовой фазы [114, 146]. Метод успешно осваивается промышленностью, изготовляющей полупроводниковые приборы. Перспективность метода химической кристаллизации очевидна, и, несомненно, исследования в этой области будут непрерывно расширяться.

Естественно, не все металлсодержащие соединения могут быть использованы для получения тугоплавких материалов методом кристаллизации из газовой фазы с участием химической реакции. Об этом свидетельствуют те требования, которые предъявляют к таким соединениям.

1. Металлсодержащее соединение должно обладать значительным давлением пара при сравнительно невысокой температуре для обеспечения приемлемой скорости роста покрытия.

2. Соединение должно разлагаться или восстанавливаться на нагретой поверхности полностью, с тем чтобы количество посторонних примесей в осаждаемом материале в виде соединений низшей валентности было наименьшим. Все продукты реакции, кроме основного материала, должны находиться в газообразном состоянии.

3. Желательно, чтобы процесс получения материалов с заданным комплексом свойств проходил в области сравнительно низкой или умеренной температуры, так как при этом значительно упрощается технология и существенно расширяется число покрываемых материалов.

4. Металлсодержащее соединение должно разлагаться (или восстанавливаться) при температуре ниже температуры плавления материалов подложки и покрытия.

5. Соединение должно быть достаточно стабильно при температуре испарения.

6. Желательно, чтобы металлсодержащее соединение было устойчиво на воздухе, прежде всего по отношению к парам воды и к кислороду. Многие соединения, в особенности фториды и хлориды металлов, сильно взаимодействуют с кислородом и парами воды с образованием оксигалогенидов металлов, которые имеют низкое давление пара и высокую температуру разложения (восстановления), вследствие чего они легко конденсируются на подложке вместе с материалом покрытия. Металлсодержащее соединение не должно реагировать с материалом

подложки. С трудностями подобного рода встретились, например, авторы работы [285] при изготовлении коаксиального зонда для измерения высокотемпературных свойств плазмы. В качестве изолятора в таком зонде используется нитрид бора, а проводником служит вольфрам. Вследствие того что нитрид бора взаимодействует с фторидом вольфрама, образуя летучий фторид бора, осаждение вольфрама при водородном восстановлении непосредственно на подложку из нитрида бора невозможно. Поэтому вначале наносится слой вольфрама термическим разложением $W(CO)_6$ толщиной 12 *мкм*, а затем — слой вольфрама восстановлением WF_6 толщиной до 75 *мкм*. Процесс осаждения из карбонила вольфрама не может быть использован для нанесения всего слоя вследствие высокого содержания углерода в осадке.

7. Немаловажное значение имеет инертность, или малая реакционная способность соединения по отношению к материалам реакционной камеры, что значительно упрощает конструирование и эксплуатацию установок.

8. Существенным фактором, затрудняющим использование некоторых металлсодержащих соединений, является их токсичность, которая должна быть минимальной, хотя это и не ограничивает применения метода. Широко используют такие чрезвычайно токсичные соединения, как тетракарбонил никеля и гексафторид вольфрама, первый применяется в основном для рафинировки чернового никеля, а второй — для получения высокоплотных вольфрамовых покрытий и изделий.

В табл. 1.1 приведены некоторые характеристики металлсодержащих соединений, используемых для получения тугоплавких покрытий. В процессе нанесения покрытий W, Mo, Ta, Nb, Ti и других наибольшее распространение получили методы термического разложения и водородного восстановления. Термическим разложением хлоридов можно получать молибденовые и вольфрамовые покрытия [74, 121]. Для получения рениевых покрытий могут быть использованы пентахлорид и трихлорид рения, термическим разложением которых в интервале температур 1200—1750° С получают довольно чистые высокоплотные слои рения [83]. Хлориды и особенно фториды тугоплавких металлов весьма слабо диссоциируют при температуре ниже точки плавления металла, поэтому в процессах термического разложения использование хлоридов и фторидов тугоплавких металлов весьма ограничено. С другой стороны, в некоторой мере благодаря именно этому обстоятельству термическим разложением хлорида удается получить вольфрам, свободный от никеля, железа и других примесей.

Устойчивость бромидов, а также иодидов металлов более низкая, чем устойчивость фторидов и хлоридов тех же металлов. Они разлагаются при более низкой температуре, чем хлориды. Поэтому разложением бромидов и иодидов можно получать зна-

Таблица 1.1

Некоторые свойства металлсодержащих соединений, применяемых для получения тугоплавких металлов

Металл	Соединение	Метод получения	Температура плавления, °С	Оптимальная температура осаждения покрытия, °С	Давление пара, $\lg P$ (*мм рт. ст.*)	Материалы установки	Литература
Mo	$MoCl_5$	В	194	800—1100	$-\frac{5210}{T}+13{,}1$	Нержавеющая сталь, стекло	[41]
	$MO(CO)_6$	Т	140	400—1000	$-\frac{3788{,}3}{T}+11{,}72$	Любой материал	[14]
W	WF_6	В	Газ при комнатной температуре	500—750	$-\frac{3040}{T}-13{,}09\lg T+4560$	Медь, тефлон	[41]
	WCl_6	В	284	800—1100	$-\frac{4580}{T}+10{,}73$	Нержавеющая сталь, стекло	[41]
	$W(CO)_6$	Т	—	600—1000	$-\frac{4077}{T}+12{,}09$	Любой материал (железо, сталь, стекло)	[14]
Nb	$NbCl_5$	В	194	1000—1200	$-\frac{4370}{T}+10{,}73$	Нержавеющая сталь, стекло	[41]
Ta	$TaCl_5$	В	215	1100—1300	$-\frac{2975}{T}+8{,}68$	То же	[41]
Re	$Re_2(CO)_{10}$	Т	177	600—1000	—	Любой материал (железо, сталь, стекло)	[41]
	ReF_6	В	Жидкость при комнатной температуре	450—700	$-\frac{7453}{T}+4{,}9$	Медь, тефлон	[33]
	$ReClO_4$	Т	280	1250—1500	$-\frac{2380}{T}+7{,}63$	Стекло, нержавеющая сталь	[85]
Zr	$ZrCl_4$	В	437	1000—1200	$-\frac{660}{T}-1{,}78\cdot10^{-3}T-19{,}3$	То же	[41]
Ti	$TiCl_4$	В	Жидкость при комнатной температуре	1100—1500	$-\frac{2919}{T}+23{,}12$	»	[41]

Примечание: Т—термическое разложение; В—водородное восстановление.

чительное число металлов. Термическое разложение иодидов широко используют для получения Ti, Zr, Hf, V, Be [182].

Для получения тугоплавких металлических покрытий термическим разложением можно применять карбонилы молибдена, вольфрама, хрома, рения [14]. Разложение карбонилов металлов происходит при относительно низкой температуре (200—1000° С) с образованием металлических покрытий хорошего качества. Полученный металл не содержит электроотрицательных примесей Cl, F, Br, I, что очень важно для многих технических применений [196]. Карбонилы тугоплавких металлов и продукты их разложения в большинстве случаев не взаимодействуют с материалом подложки, в связи с чем метод термического разложения карбонилов используют для нанесения подслоя из металла, предотвращающего взаимодействие материала подложки с другими металлсодержащими соединениями (хлоридами и фторидами металлов), если в дальнейшем проводится осаждение металлов из этих соединений. Поэтому метод в последнее время все более широко применяют в технике [256, 354].

В числе металлсодержащих соединений, способных к термической диссоциации с образованием тугоплавких металлических покрытий, следует отметить металлорганические соединения (циклопентадиенилы, карбонилхлориды и др.). Пока таких соединений очень мало, изучены они крайне недостаточно, поэтому сравнить их с другими соединениями, используемыми для термического разложения, трудно. Однако даже те сведения, которые сейчас имеются, говорят о чрезвычайной перспективности разработок в этом направлении. Так, например, метилциклопентадиенилтрикарбонил тантала разлагается с образованием танталовых покрытий при температуре 500° С [337]. В работе [368] сообщается о возможности осаждения тонких пленок металлов (Ni, Rh, Cu) путем водородного восстановления металлических хелатов. Вследствие того, что хелаты обладают высокой упругостью паров и легко восстанавливаются водородом, осаждение металла может происходить при атмосферном давлении и температуре 250° С. Термическим разложением металлорганических соединений, таких, как циклодиены бензенкарбонилы металлов и другие, можно получать B, Hf, Ta, Ir, Mo, Nb, Si, Ti, W, Zr, а также сплавы Ta — Al, Ti — B, Nb — Al, Mo—Si [337].

Хлориды и фториды металлов являются химически более прочными соединениями, чем иодиды, и термическое разложение их происходит при более высокой температуре, вследствие чего обычно применяют водород как восстановитель при термическом восстановлении хлоридов и фторидов, что позволяет существенно снизить температуру получения покрытий. Особенно эффективно применение водорода в процессах восстановления фторидов и хлоридов тугоплавких металлов. При сравнении между собой газофазных методов необходимо учитывать также и другие факторы. Так, например, простота получения

соединения и его стоимость являются важными факторами, если речь идет об использовании метода в широких масштабах. Наиболее просто могут быть получены хлориды металлов, которые приготавляются в больших количествах даже в лабораторных условиях, без применения сложного специального оборудования. Наибольшие трудности возникают при получении фторидов металлов (в связи с их высокой токсичностью) и карбонилов тугоплавких металлов (ввиду сложности их получения).

Большое значение для успешного промышленного освоения того или иного метода имеет число независимых параметров, определяющих свойства образующихся материалов, так как при малом числе параметров легче добиться воспроизводимости результатов. Наименьшее количество независимых параметров имеют методы термического разложения. При водородном восстановлении добавляются такие параметры, как скорость потока водорода, соотношение парциальных давлений водорода и паров металлсодержащего соединения в реакционном объеме и другие, которые оказывают влияние на многие характеристики покрытий. К числу параметров, оказывающих наиболее существенное влияние на характеристики покрытий, относятся температура подложки, общее давление в реакционном объеме, парциальное давление реагирующих компонентов и т. д.

Если речь идет о практическом использовании метода, необходимо принимать во внимание степень его разработки, а также число соединений, пригодных для осуществления данного метода.

Из рассмотренных выше методов по числу соединений, которые могут быть использованы для нанесения тугоплавких металлических и неметаллических покрытий, бесспорным преимуществом в настоящее время обладает метод водородного восстановления хлоридов металлов, позволяющий получать большое число тугоплавких металлов, в том числе Mo, W, Nb, SiO_2, бориды и другие тугоплавкие соединения. Процесс проводится при умеренной температуре (800—1200° С) и позволяет получать материалы хорошего качества при достаточно высокой скорости осаждения слоев. Процесс может быть проведен как при низких давлениях, так и при атмосферном давлении [98, 367], что дает возможность существенно увеличить скорость осаждения.

При термическом разложении карбонилов скорость осаждения значительно ниже, чем при водородном восстановлении хлоридов и фторидов металлов. Методом разложения карбонилов могут быть получены покрытия из тугоплавких металлов: W, Mo, Cr, Re и их сплавов. Метод обладает определенными преимуществами. Получение покрытий указанным способом возможно при довольно низкой температуре (200—1000° С). Термическим разложением карбонилов можно получать тугоплавкие металлические покрытия с требуемой микроструктурой,

плотностью, текстурой и т. д. Метод довольно прост в техническом осуществлении и дает высокую воспроизводимость результатов.

Метод водородного восстановления фторидов металлов (в основном вольфрама и рения) начал развиваться позже, чем другие методы осаждения из газовой фазы с участием химической реакции [47, 49, 219]. Однако он очень быстро получил признание. Совместным восстановлением фторидов вольфрама и рения могут быть получены вольфрам-рениевые сплавы с хорошими механическими характеристиками [341]. Большие исследования в этом направлении проведены с целью получения высокой скорости осаждения чистого высокоплотного вольфрама. Хотя методы химической кристаллизации из газовой фазы используют уже более 60 лет, потенциальные возможности их раскрываются лишь сейчас. Можно полагать, что они окажутся чрезвычайно эффективными в таких областях, как получение керметов и интерметаллидов со стехиометрическим составом, создание покрытий для защиты от коррозии при высокой температуре и, наконец, разработка материалов с заданными физическими свойствами (термоэмиссией, электро- и теплопроводностью, коэффициентом термического расширения, механическими свойствами и т. д.). Возрастающая потребность современной техники в таких материалах, безусловно, будет способствовать развитию методов кристаллизации из газовой фазы.

Глава 2

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Как уже отмечалось, практическое использование процессов кристаллизации материалов из газовой фазы намного опережает теоретические исследования в этой области, поэтому разработка теоретических основ этих процессов представляет несомненный интерес.

Процессы кристаллизации из газовой фазы с участием химической реакции очень сложны, что создает большие трудности для проведения полного теоретического анализа. К настоящему времени существуют лишь некоторые частные решения, описывающие те или иные стадии процесса на основании приближенных теоретических моделей.

Из существующих теоретических представлений о процессах химической кристаллизации из газовой фазы следует отметить статистическое, термодинамическое и диффузионно-кинетическое приближения. Скорость образования твердого компонента на нагретой поверхности зависит от многих факторов, в частности от температуры и концентрации исходных газообразных веществ, давления. Сложность рассматриваемого явления привела авторов работы [53] к необходимости вероятностного подхода к физике образования защитных покрытий, который позволяет учесть существование большого числа независимых переменных параметров, определяющих процесс кристаллизации.

При статистическом подходе к решению проблемы получения защитных покрытий из газовой фазы вводят некоторые параметры, зависящие от большого числа факторов, и рассматривают их в качестве переменных, определяющих совершенство и скорость образования защитных покрытий.

Основой для статистического рассмотрения процесса служила следующая модель [53]. Предполагается, что в газовой фазе существуют «микрокристаллические ансамбли», т. е. сложные физико-химические образования, состоящие из одного или нескольких кристаллов того же состава, что и защитное покрытие. Рост слоя происходит в результате осаждения таких ансамблей на подложку. Кроме того, возможно непосредственное гетерогенное осаждение материала, связывающего отдельные микрокристаллические ансамбли в единый компактный материал.

Осаждение следующего ансамбля прекращает доступ парогазовой смеси к покрываемой поверхности на данном участке, что может способствовать возникновению пористости. Изменение скорости осаждения и структуры образующегося материала в этом случае можно описывать изменением соотношения скорости роста микрокристаллических ансамблей, скорости осаждения их на подложку и скорости образования цементирующей связки.

Авторы работы [53] использовали вероятностные представления также для решения задач по циклическому осаждению материалов и влиянию электростатического поля на процессы кристаллизации газовой фазы.

Полученное ими качественное согласие результатов расчета с экспериментальными данными свидетельствует о перспективности такого подхода к рассмотрению проблемы получения защитных покрытий.

Термохимические расчеты, в которых оперируют с данными о свободной энергии образования, энтропии и удельной теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции, могут быть использованы для установления термодинамической возможности протекания реакций и качественного влияния таких параметров, как температура, соотношение парциальных давлений компонентов и общего давления. К сожалению, большинство реакций в процессах химической кристаллизации протекает стадийно с образованием соединений (часто нелетучих) низшей валентности, которые могут оказывать существенное влияние на кинетику процесса. Термохимические данные для таких соединений почти полностью отсутствуют, что в значительной мере снижает ценность термохимического анализа процесса (это замечание, впрочем, справедливо и для некоторых других теоретических моделей). Термодинамический анализ процесса необходим, так как лишь после того, как показана термодинамическая возможность протекания соответствующей суммарной реакции, имеет смысл проводить более подробный анализ на основе других моделей.

Основные данные по химической термодинамике подробно изложены в монографиях [45, 81, 115, 223].

На полезность проведения термохимических расчетов реакций, используемых для осаждения из газовой фазы, указывают многие авторы [10, 144, 244, 245]. В работе [245] такие расчеты проведены с целью определения предельных давлений карбида и металла при осаждении карбидов. Методы химической термодинамики применялись для исследования реакций водородного восстановления хлоридов урана [341], молибдена, ниобия [10, 144] и др.

Несмотря на то, что равновесный термодинамический анализ во многих случаях дает результаты, качественно согласующиеся с экспериментом, все же он не позволяет выяснить многие детали процесса, в особенности, если последний ограничен диффузией газообразных продуктов.

В общем случае процесс химической кристаллизации из газовой фазы, протекающий на нагретой поверхности, можно представить в виде последовательных стадий: 1) доставки газообразных реагирующих веществ к поверхности; 2) адсорбции газов; 3) реакции на поверхности и роста осадка; 4) десорбции продуктов реакции; 5) отвода газообразных продуктов реакции от поверхности в газовую фазу.

Скорость процесса в целом, естественно, определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Процессы адсорбции, десорбции и химической реакции, очевидно, могут быть стадиями, определяющими скорость гетерогенного процесса при низкой и умеренной температурах. При более высокой температуре лимитирующими стадиями могут быть диффузия газообразных исходных соединений и продуктов реакции. Аналогично химическая реакция может лимитировать процесс при больших скоростях потоков (при больших числах Рейнольдса), когда «диффузионное» сопротивление оказывается меньше «кинетического» сопротивления, связанного с кинетическими ограничениями.

Теоретический анализ процессов, лимитирумых адсорбцией (или десорбцией) на поверхности, обычно проводят, исследуя изотермы адсорбции. Такой анализ проведен во многих работах [139, 222].

Определим характер зависимости скорости роста слоя от парциальных давлений реагентов и температуры, например, для реакции водородного восстановления гексафторида вольфрама, в предположении, что самыми медленными стадиями процесса являются химическая реакция на поверхности и адсорбция реагентов [139].

Θ_a и Θ_b — степени заполнения поверхности гексафторидом вольфрама и водородом, P_a и P_b — их парциальные давления.

Согласно теории Ленгмюра, степень заполнения поверхности в условиях адсорбционного равновесия

$$\Theta_a = \frac{K_a P_b}{1 + K_a P_a + K_b P_b}, \qquad \Theta_b = \frac{K_b P_b}{1 + K_a P_a + K_b P_b}. \tag{2.1}$$

Скорость реакции, протекающей на поверхности, пропорциональна степени заполнения поверхности реагентами. Предполагая, что реакция восстановления практически полностью сдвинута в сторону образования металла, для скорости реакции получаем

$$W = k\Theta_a \Theta_b^{-3} \tag{2.2}$$

или, учитывая, что $P_a + P_b = 1$,

$$W = \frac{k K_a K_b^3 P_a (1 - P_a)^3}{[1 + K_a P_a + K_b (1 - P_a)]^4}. \tag{2.3}$$

Это уравнение существенно упрощается, если принять, что $K_a = K_b$, тогда

$$W = k(P_a - 3P_a^2 + 3P_a^3 - P_a^4). \quad (2.4)$$

Зависимость $W=f(P_a)$ имеет максимум при $P_a=0{,}25$, а при малых P_a может быть аппроксимирована прямой линией:

$$W = kP_a. \quad (2.5)$$

График зависимости $W=f(P_a)$ представлен на рис. 2.1.

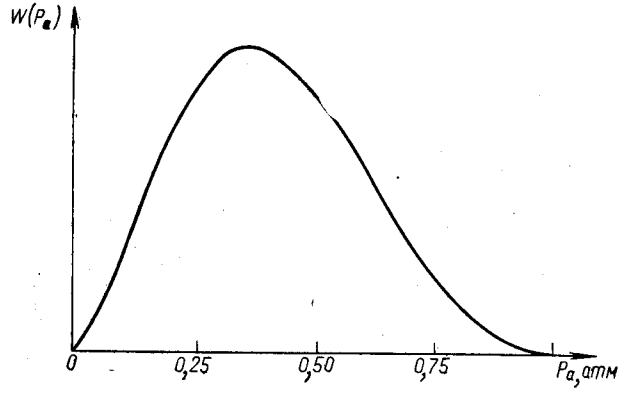


Рис. 2.1. Качественное представление зависимости скорости процесса осаждения от давления WF_6.

Однако константы равновесия адсорбции гексафторида и водорода K_a и K_b не равны между собой и, так как температура кипения WF_6 (17,5° С) намного больше температуры кипения водорода, можно считать, что $K_a \gg K_b$.

Пренебрегая членами высшего порядка малости, получаем

$$W(P_a) = \frac{kK_aK_b^3P_a(1-P_a)^3}{1+4K_aP_a+6K_a^2P_a^2+4K_a^3P_a^3+K_a^4P_a^3}. \quad (2.6)$$

Эта зависимость принципиально не отличается от приведенной на рис. 2.1, за исключением того, что максимум на кривой $W=f(P_a)$ сместится влево и изменится по абсолютной величине. При изменении K_a в зависимости от температуры от 1 до 0 максимум лежит в интервале P_a от 0,1 до 0,25. Таким образом, учитывая только две стадии — адсорбцию и химическую реакцию, для процесса водородного восстановления гексафторида вольфрама можно получить зависимость скорости роста слоя вольфрама от параметров процесса, хорошо согласующуюся с экспериментальными результатами (см. гл. 4). Соотношение между скоростями адсорбции и химической реакции в гетерогенных процессах в значительной степени зависит от температуры. На вопрос о том, какая из этих двух стадий лимитирует процесс

при различных условиях, можно ответить, исследовав температурную зависимость скорости процесса.

В целях увеличения выхода вольфрама процесс водородного восстановления WF_6 ведут обычно при отношении парциальных давлений фторида и водорода, меньшем 0,1.

Для малых P_a предыдущее выражение упрощается:

$$W \approx kK_aK_b^3P_a. \quad (2.7)$$

Учитывая зависимость k, K_a и K_b от температуры [145], выражение для скорости можно записать в виде

$$W = k_0\exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right)K_{a0}\exp\left(\frac{q_a}{RT}\right)K_{b0}^3 \times$$

$$\times\exp\left(\frac{3q_b}{RT}\right)T^{-2}P_a = K'T^{-2}P_a e^{\frac{\alpha}{RT}}. \quad (2.8)$$

Здесь q_a и q_b — теплота адсорбции WF_6 и H_2; ε — энергия активации реакции; k_0, K_{a0}, K_{b0} — константы;

$$K' = k_0K_{a0}K_{b0}^3;\ \alpha = q_a + 3q_b - \varepsilon.$$

Как следует из выражения (2.8), W обращается в нуль при $T=0$ и $T\to\infty$; производная $W'(T)=0$, если соблюдается условие

$$\alpha = -2RT. \quad (2.9)$$

При $T=(\varepsilon - q_a - 3q_b)/2R$ функция $W(T)$ имеет максимум. Положение максимума можно приблизительно определить: теплота адсорбции газов $q\approx 4000$ *кал/моль* [23], энергия активации химической реакции $\varepsilon = 21\,700$ *кал/моль* [334].

Подставляя эти значения в уравнение (2.9), получаем значение температуры, при которой имеет место максимальная скорость процесса, $T_{макс}\approx 1300°$ К.

С увеличением температуры константа скорости химической реакции возрастает, а константы скорости адсорбции K_a и K_b уменьшаются. При $T<T_{макс}$ увеличение k приводит к ускорению процесса в целом, несмотря на уменьшение K_a и K_b (самой медленной стадией является химическая реакция). При $T>T_{макс}$ уменьшение констант K_a и K_b определяет уменьшение скорости процесса. Из такого рассмотрения следует, что по кривой зависимости $W(T)$ нельзя определить энергию активации химической реакции, так как даже на экспоненциальном участке эта кривая является отражением двух процессов: адсорбции и химической реакции.

Расчетную формулу для скорости процесса в зависимости от температуры и давления можно получить из выражений (2.6) и (2.8):

$$W(P_a, T) = K'T^{-2}\frac{P_a(1-P_a)^3}{1+4K_aP_a+6K_a^2P_a^2+4K_a^3P_a^3+K_a^4P_a^4}e^{\frac{\alpha}{RT}}, \quad (2.10)$$

где $K'=2{,}025\cdot10^9$ *мкм/мин*; $\alpha=-6000$ *кал/моль*. Постоянную K_a, определяющую смещение максимума кривой в зависимости от температуры, найдем из выражения (2.8) и экспериментальной кривой $W(P_a)$. Кривая $W(P_a)$ имеет максимум при давлении $P_{макс}$, для которого $W'(P_a)=0$. Продифференцировав выражение (2.10), получим для K_a

$$\frac{1+4K_aP_a+6K_a^2P_a^2+4K_a^3P_a^3+K_a^4P_a^4}{4K_a+12K_a^2P_a+12K_a^3P_a^4+4K_a^4P_a^3}=\frac{P_a-3P_a^2+3P_a^3-P_a^4}{1-6P_a+9P_a^2-4P_a^3}. \quad (2.11)$$

Экспериментальная зависимость $W(P_a)$ при $T=823°$ К (см. рис. 4.9) имеет максимум при $P_a=0{,}1$. Подставляя это значение в уравнение (2.11), получаем $K_a\approx1{,}5$. Учитывая зависимость K_a от температуры ($K_a=K_{a0})\cdot e^{q/RT}$), находим значение K_{a0}.

При $q=4000$ *кал/моль* и $T=823°$ К $K_{a0}\approx0{,}4$. Так как обычно процесс ведут при $P_a\leqslant0{,}1$, то в знаменателе выражения (2.6) можно ограничиться двумя первыми членами. Подставляя в выражение (2.10) экспериментальные значения, получаем для скорости процесса, *мкм/мин*:

$$W(P_a,T)=\frac{2{,}025\cdot10^9P_a(1-P_a)^3\exp\left(-\frac{6000}{RT}\right)}{T^2\left[1-0{,}4\,T^{-1/2}P_a\exp\left(\frac{4000}{RT}\right)\right]}. \quad (2.12)$$

Следует отметить, что выражение (2.12) справедливо для случая осаждения из статической газовой среды и для значений температуры, при которых гомогенная реакция еще не имеет места. Для описания осаждения в проточных системах это выражение может быть также применено, если поток реагентов удовлетворяет схеме идеального вытеснения [31].

Таким образом, процесс гетерогенного восстановления гексафторида вольфрама водородом качественно достаточно хорошо описывается на основании адсорбционной теории Ленгмюра. Что касается количественного соответствия, то такое рассмотрение в настоящее время не может быть проведено ввиду отсутствия данных по адсорбции WF_6 на вольфраме. Данные по адсорбции H_2 на вольфраме в литературе имеются, но они довольно противоречивы [199] и возможность применения их к случаю водородного восстановления гексафторида вольфрама требует специального изучения.

Перейдем к рассмотрению теоретических моделей, учитывающих не только химическую реакцию, но и диффузионные стадии. Большинство из них основано на представлении о существовании диффузионного пограничного слоя и решении уравнений Стефана — Максвелла.

Идея диффузионного слоя («приведенной пленки»), предложенная еще в конце прошлого столетия, оказалась весьма плодотворной для многих приложений [205], в том числе применительно к процессам кристаллизации из газовой фазы. В этом случае процесс химической кристаллизации из газовой фазы можно представить следующим образом. При достаточно больших числах Рейнольдса весь поток можно разделить на две области: область, в которой скорость потока по сечению постоянна, и область гидродинамического пограничного слоя, в которой скорость уменьшается до нуля на поверхности. Соответственно концентрация в центральном слое потока постоянна и равна c_V, а в пограничном слое толщиной z происходит изменение концентрации от c_V до c_S на поверхности.

Уравнения для диффузии идеальных газов в n-компонентной системе получены Стефаном и Максвеллом. Решение их для двухкомпонентной системы дано во многих работах. Применительно к процессам кристаллизации из газовой фазы они рассмотрены в работах [306, 307, 312].

Для определения коэффициента массопередачи обычно используют аналогию между переносом массы и переносом тепла [255, 282]. Методы оценки коэффициента массопередачи, толщины пограничного слоя для различной геометрии потока и подложки можно найти во многих работах [18, 120, 351].

Кроме диффузии в продольном и поперечном по отношению к потоку направлениях большую роль в процессах массопереноса могут играть конвекционные и концентрационные токи, принудительный перенос вещества потоком газа-носителя и т. д. Соотношение этих явлений в значительной мере определяет производительность процесса и качество осаждаемого материала. Поэтому для определенной геометрии реакционной камеры и конкретных условий осаждения вклад каждого из этих механизмов должен быть оценен отдельно.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНИЛОВ

Рассмотрим применение метода диффузионного пограничного стационарного слоя к процессам кристаллизации из газовой фазы на примере термического разложения карбонилов тугоплавких металлов [137]. Экспериментальному изучению кинетики процессов термического разложения карбонилов металлов посвящено значительное число исследований [14, 44, 177, 180, 256, 304].

Зависимость скорости осаждения металла от температуры покрываемой поверхности аналогична для пиролиза всех карбонилов. При низкой температуре она имеет вид, типичный для кинетики химических реакций, поэтому логично предположить, что в этих условиях стадией, определяющей скорость процесса, является химическая реакция на поверхности. Область химической кинетики простирается до 400° С для карбонила молибдена

[177], до 225° С для карбонила железа [256], до 700° С для карбонила вольфрама [280] и т. д.

При более высокой температуре процесс протекает в диффузионной области, т. е. лимитируется стадиями 1 и 5 (см. с. 25), которые представляют собой процесс газовой диффузии. Следовательно, температурный коэффициент протекания реакции должен быть того же порядка величины, что и для диффузии газов.

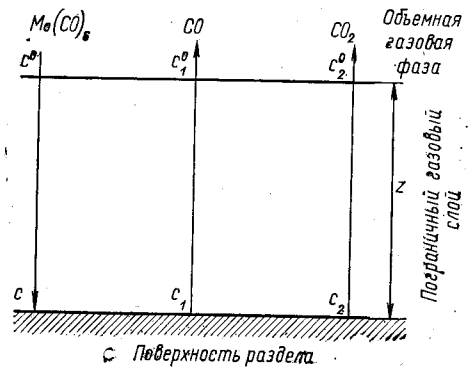


Рис. 2.2. Схема термического разложения гексакарбонила молибдена.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к разложению части карбонила в газовой фазе [177, 304], которое происходит одновременно с разложением его на поверхности. Гомогенная реакция протекает при относительно высоких температуре и давлении вследствие высокой энергии активации.

При гомогенном процессе снижается концентрация карбонила в потоке, достигающем поверхности, и, следовательно, уменьшается скорость роста покрытий по гетерогенной реакции [177].

На практике обычно формирование металлических слоев при пиролизе карбонилов ведется в условиях, соответствующих диффузионной области. Поэтому более детальное рассмотрение процесса термического разложения карбонилов металлов, контролируемого диффузией в газовой фазе, представляет несомненный интерес. В качестве примера можно рассмотреть процесс пиролиза карбонила молибдена в проточной системе, хотя метод может быть применен к разложению других карбонилов и к другим реакциям осаждения из газовой фазы (например, к водородному восстановлению хлоридов) с учетом их особенностей.

Будем считать, что парогазовый поток состоит только из паров карбонила. Для математического описания процесса рассматриваемую систему удобно представить состоящей из трех фаз [284]: объемной газовой фазы, пограничного газового слоя z, через который происходит диффузия исходных газообразных веществ и продуктов реакции, и поверхности раздела газ — твердое тело (рис. 2.2).

Разложение карбонилов металлов при электронной бомбардировке подробно изучено масс-спектрометрическим методом [102, 252, 374]. Показано, что процесс протекает ступенчато, в частности для карбонила молибдена:

$$Mo(CO)_i \rightarrow Mo(CO)_{i-1} + CO \quad (i = 6, \ldots, 1).$$

Недавно проведенные масс-спектрометрические исследования процесса термического разложения карбонила молибдена (см. гл. 4) свидетельствуют о протекании аналогичных реакций. Поскольку, однако, мы рассматриваем процесс, который контролируется диффузией в газовой фазе, когда скорость протекания химической реакции на поверхности, а следовательно, и скорость образования фрагментов, очень велика, будем предполагать, что образование металлических осадков происходит согласно суммарной реакции:

$$Mo(CO)_{6(г)} \xrightarrow{k} Mo_{(тв)} + 6CO_{(г)}. \qquad (2.13)$$

Эта реакция, протекающая со скоростью k, при рассматриваемой температуре ($T > 400°$ С) сильно сдвинута в сторону образования металла [14], поэтому обратной реакцией можно пренебречь.

Одновременно на поверхности или в непосредственной близости от нее протекает вторичная реакция, ведущая к загрязнению растущего осадка углеродом:

$$2CO_{(г)} \underset{k_1^*}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C_{(тв)} + CO_{2(г)}, \qquad (2.14)$$

где k_1 и k_1^* — соответственно скорости прямой и обратной реакций.

С допустимым приближением будем считать, что пограничный газовый слой имеет конечную толщину z. Тогда в объемной газовой фазе концентрация карбонила постоянна и равна c^0, а в пограничном слое существует изменение концентрации вплоть до значения c на поверхности раздела. При этом карбонил будет диффундировать к поверхности со скоростью

$$v = \frac{D}{z}(c^0 - c) = \mu(c^0 - c), \qquad (2.15)$$

где $\mu = D/z$ и D — коэффициент диффузии паров карбонила. Подобным образом продукты реакции CO и CO_2 на границе раздела имеют концентрации c_1 и c_2, а в объемной газовой фазе c_1^0 и c_2^0 соответственно. Тогда процесс термического разложения карбонила молибдена можно представить схемой, показанной на рис. 2.2. Для реакций (2.13) и (2.14), учитывая закон действующих масс, получаем

$$-\frac{dc}{dt} = kc - \mu(\alpha c^0 - c), \qquad (2.16)$$

$$-\frac{d[Mo]}{dt} = kc, \qquad (2.17)$$

$$-\frac{dc_1}{dt} = -kc + k_1 c_1^2 - k_1^* c_2 + \mu_1(c_1 - c_1^0), \qquad (2.18)$$

$$-\frac{dc_2}{dt} = -k_1 c_1^2 + k_1^* c_2 + \mu_2 (c_2 - c_2^0), \qquad (2.19)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1 c_1^2 - k_1^* c_2, \qquad (2.20)$$

где $\mu_i = \frac{D_i}{z}$; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии CO и CO_2; $\frac{d[Mo]}{dt}$ — скорость роста осадка; $\frac{d[C]}{dt}$ — скорость осаждения углерода; α — коэффициент использования карбонила.

Из уравнения (2.16) и начального условия $c(0)=0$ получаем

$$c = \frac{\alpha\mu c^\bullet}{\mu + k}\{1 - \exp[-(\mu + k)t]\}. \qquad (2.21)$$

Тогда скорость роста молибденового осадка

$$\frac{d[Mo]}{dt} = \frac{\alpha c^\bullet}{\frac{1}{\mu} + \frac{1}{k}}\{1 - \exp[-(\mu + k)t]\}. \qquad (2.22)$$

В рассматриваемом случае $k \gg 1$. Поэтому период нестационарности τ, в течение которого скорость роста осадка достигает практически постоянной величины, очень мал. Следовательно, можно считать, что концентрация карбонила на границе раздела газ — твердое тело мгновенно становится равной ее равновесному значению, т. е. $\frac{dc}{dt}=0$ $(t>\tau)$, откуда

$$c = \frac{\alpha\mu c^\bullet}{\mu + k}; \qquad (2.23)$$

$$\frac{d[Mo]}{dt} = \frac{\alpha c^\bullet}{\frac{1}{\mu} + \frac{1}{k}}. \qquad (2.24)$$

Концентрация карбонила в объемной газовой фазе c^0 может быть найдена из условия сохранения количества карбонила:

$$\frac{P_{упр} - Pc^0}{w} - (1-\alpha)\beta P c^0 - \mu(\alpha c^0 - c) = 0, \qquad (2.25)$$

где $P_{упр}$ — равновесное давление паров гексакарбонила молибдена при температуре испарения; P — общее давление в реакционной камере; w — сопротивление паропровода; $\beta = S/RT_0$; S — скорость откачки; T_0 — температура откачиваемого газа.

Скорость откачки из реакционного объема связана со скоростью откачки насоса $S_н$ и сопротивлением откачивающей системы w' уравнением $1/S = (1/S_н) + w'$.

Коэффициент использования карбонила α, или иначе вероятность попадания молекул карбонила на поверхность (в предположении, что все попавшие на поверхность молекулы карбонила мгновенно разлагаются), зависит от формы потока и геометрии покрываемой поверхности. Так, при осаждении на бесконечную поверхность $\alpha=1$, т. е. весь испаряющийся из генератора-испарителя карбонил попадает на поверхность.

Из уравнений (2.23) — (2.25) получаем

$$c^0 = \frac{P_{упр}}{P + w(1-\alpha)\beta P + \alpha w\left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{k}\right)^{-1}}; \qquad (2.26)$$

$$\frac{d[Mo]}{dt} = \frac{P_{упр}}{\alpha w + \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\mu}\right)P[1 + w(1-\alpha)\beta]}. \qquad (2.27)$$

Равновесное давление паров гексакарбонила молибдена может быть вычислено по формуле [287]

$$\lg P_{упр} = -\frac{3788{,}32}{T_{исп}} + 11{,}7274, \qquad (2.28)$$

где $T_{исп}$ — температура испарения карбонила.

Характер течения газа в реакционном объеме оказывает большое влияние на толщину пограничного слоя z, а следовательно, и на характеристики процесса. Для геометрии установки, обычно применяемой при термическом разложении карбонилов металлов [177], значения критериев Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{\rho S L}{\eta}$ малы, т. е. поток далек от турбулентности (здесь ρ — плотность газа; S — скорость откачки; η — его вязкость; L — характерный размер поверхности).

В случае ламинарного пограничного слоя [255]

$$z = \frac{\delta L}{\sqrt{\mathrm{Re}}} = \delta\sqrt{\frac{L\nu}{S}}, \qquad (2.29)$$

где ν — кинематическая вязкость; δ — численный коэффициент, зависящий от конкретной геометрии потока.

Оценка толщины диффузионного пограничного слоя для различных поверхностей дается в работах [18, 120, 255, 282].

Используя уравнения (2.27) — (2.29), можно получить

$$\frac{d[Mo]}{dt} = \frac{10^{11{,}727 - \frac{3788{,}32}{T_{исп}}}}{\alpha w + \left(\frac{1}{k} + \frac{\delta}{D}\sqrt{\frac{L\nu}{S}}\right)P\left[1 + w(1-\alpha)\frac{S}{RT_0}\right]}. \qquad (2.30)$$

Для $Mo(CO)_6$ при $T > 600°$ K

$$\frac{1}{k} \ll \frac{1}{\mu} = \frac{\delta}{D}\sqrt{\frac{L\nu}{S}} \sim T^{-\frac{3}{4}}.$$

Температурная зависимость скорости осаждения имеет вид, изображенный на рис. 2.3.

При выводе уравнения (2.30) предполагалось, что весь карбонил разлагается на поверхности, а гомогенной реакцией можно пренебречь. Поэтому на кривой рис. 2.3 не обнаруживается максимум скорости осаждения, найденный экспериментально [177]. Скорость откачки является очень существенным параметром, оказывающим большое влияние на характеристики процесса термического разложения гексакарбонила молибдена. Из уравнения (2.30) следует, что существует максимум скорости осаждения при

$$S_{\text{макс}} = \frac{RT_0}{W(1-\alpha)}.$$

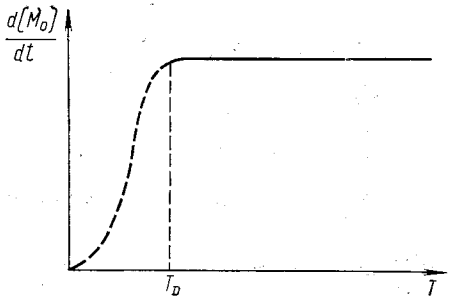


Рис. 2.3. Температурная зависимость скорости осаждения (T_D — температура перехода в диффузионную область).

Положение максимума в значительной степени определяется геометрией установки, применяемой для осаждения. В частности, в случае бесконечной поверхности и, следовательно, при полном использовании карбонила $S_{\text{макс}}$ сдвигается в область очень больших значений и, следовательно, не происходит уменьшения скорости роста осадка с возрастанием скорости откачки.

Многие авторы [179, 304] указывают на существование зависимости скорости роста осадка от скорости откачки. В работе [179] получена следующая зависимость между количеством карбонила, диссоциирующего в единицу времени, и скоростью откачки (температура поверхности 600° С, давление 0,1 *мм рт. ст.*, коэффициент использования карбонила 0,9) (табл. 2.1). Эти

Таблица 2.1

Влияние скорости откачки на скорость осаждения молибдена

S, *л/сек*	0,5	2	7	14,2
W, *г-моль/ч*	$8{,}9\cdot10^{-5}$	$2{,}8\cdot10^{-4}$	$8{,}5\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-2}$

данные качественно согласуются с полученными результатами. Однако детально этот вопрос еще не исследован.

Важным параметром процесса является общее давление в реакционной камере. Многие авторы [44, 257] указывают на необходимость проведения процессов химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении. При этом вследствие

уменьшения теплопроводности газовой среды снижается вероятность протекания гомогенной реакции, в результате чего становится возможным образование плотных металлических осадков, обладающих достаточной прочностью сцепления с подложкой. Как следует из уравнения (2.30), скорость роста осадка должна увеличиваться с уменьшением общего давления в реакционной системе или с увеличением молярной доли карбонила в газовой фазе (при постоянном парциальном давлении паров карбонила). Результаты исследований [44] зависимости скорости осаждения слоя Re при термическом разложении карбонила рения $Re_2(CO)_{10}$ от общего давления в реакционной камере и от молярной доли карбонила приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Влияние общего давления на скорость осаждения рения

Давление, *мм рт. ст.*	46	47	47	30	33	33	14	15	16	18	18	8
Содержание $Re_2(CO)_{10}$, мол. %	0,04	0,04	0,04	0,06	0,07	0,07	0,16	0,14	0,14	0,13	0,13	0,25
Скорость роста слоя, *мкм/ч*	5,5	2,0	8,0	8,3	7,0	3,5	11,6	12,3	9,5	8,8	9,5	22,8

Таким образом, как следует из приведенных данных, скорость осаждения действительно имеет тенденцию к увеличению с уменьшением общего давления в системе. Кроме того, как будет показано ниже, наряду с увеличением скорости роста слоя снижается содержание углерода в металлическом осадке, что приводит к улучшению некоторых свойств осадка.

Из уравнения (2.30) можно получить зависимость скорости осаждения и от других параметров (температуры испарения карбонила, сопротивления паропровода и т. д.). Скорость осаждения может быть существенно увеличена в результате применения газа-носителя. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 4.

Влияние электростатического поля

Большинство работ по термической диссоциации легколетучих металлсодержащих соединений посвящено выяснению роли таких факторов, как температура подложки, общее давление в реакционной системе и др. Важным параметром, оказывающим существенное влияние на свойства покрытий, получаемых осаждением из газовой фазы с протеканием химических реакций, является электростатическое поле [53, 138, 140, 363].

В работе [53], посвященной изучению влияния электростатического поля на качество покрытий, полученных методами тер-

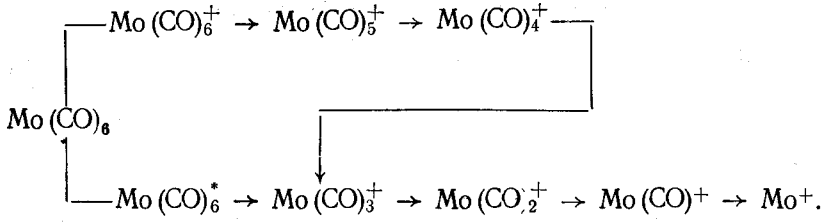
мической диссоциации металлсодержащих соединений, показано, что в газовой фазе происходит ионизация молекул парогазовой смеси, вследствие чего становится возможным управление многими свойствами таких покрытий. Авторы отмечают, что покрытия, полученные в условиях наложения отрицательного потенциала на подложку, обладают повышенной стойкостью против коррозии. Наложение на подложку положительного потенциала ухудшает коррозионную стойкость покрытия по сравнению с исходной.

Влияние электрического поля на эпитаксиальный рост германия, получаемого водородным восстановлением тетрахлорида германия, исследовано в работе [363]. Показано, что при отрицательном потенциале до 2 *кв*, приложенном к подложке, происходит увеличение скорости роста, а также изменение распределения примесей в растущем слое.

В работах [102, 252, 374] подробно рассмотрен вопрос о диссоциации карбонилов металлов в результате электронной бомбардировки. Показано, что при разложении происходит образование заряженных фрагментов $Mo(CO)_i^+$ $(i \leqslant 6)$. В настоящее время отсутствуют данные по масс-спектрометрическому изучению продуктов распада при термическом разложении карбонила молибдена, поэтому вопрос о реальном составе газовой фазы и наличии заряда у образующихся при этом продуктов, остается открытым.

Проведенные недавно эксперименты (подробнее см. в гл. 4) позволяют сделать заключение, что в этом случае имеет место ионизация молекул карбонила в газовой фазе. Вероятно, в газовой фазе при термическом разложении карбонильных соединений появляются заряженные радикалы, аналогичные фрагментам, возникающим при разложении соединения электронной бомбардировкой. Природа этих радикалов может быть установлена масс-спектрометрическим исследованием процесса термического разложения (см. гл. 4).

Авторы работы [252] исследовали процесс диссоциации карбонилов молибдена, вольфрама и хрома электронной бомбардировкой и приводят схему диссоциации, которая, например для карбонила молибдена, выглядит следующим образом:



При термическом разложении также существуют положительные фрагменты $Mo(CO)_i^+$ $(i \leqslant 6)$ и нейтральные молекулы

окиси углерода (см. гл. 4), причем для простоты будем считать, что положительные ионы представлены преимущественно ионами металла. Тогда при наложении электростатического поля будет существовать дополнительный поток ионов металла к поверхности осаждения (или от нее, в случае, если положительный потенциал приложен к этой поверхности).

Используя изложенный выше метод пограничного диффузионного стационарного слоя, получаем [169]:

$$-\frac{dc}{dt} = kc - \mu(\alpha c^0 - c); \qquad (2.31)$$

$$\frac{d[\mathrm{Mo}]}{dt} = kc \pm J_E, \qquad (2.32)$$

где J_E — поток, обусловленный упорядоченным движением ионов молибдена.

Так как $J_E = enu$, где e — заряд ионов; $n = \varepsilon c^0$ — число ионов молибдена в газовой фазе; $u = qcE$, q — подвижность ионов; u — их скорость; ε — коэффициент ионизации; E — напряженность электрического поля, то в случае стационарного процесса получаем

$$\frac{d[\mathrm{Mo}]}{dt} = \frac{P_{\text{упр}}}{w + \dfrac{P + (1 - \alpha_E) P\beta}{\dfrac{\alpha\mu k}{\mu + k} \pm \varepsilon\sigma E}}, \qquad (2.33)$$

(α_E — коэффициент использования карбонила при наложении электрического поля; σ — постоянная).

Зависимость скорости осаждения от напряженности электростатического поля, приведенная на рис. 2.4, показывает, что при наложении отрицательного потенциала скорость роста слоя увеличивается.

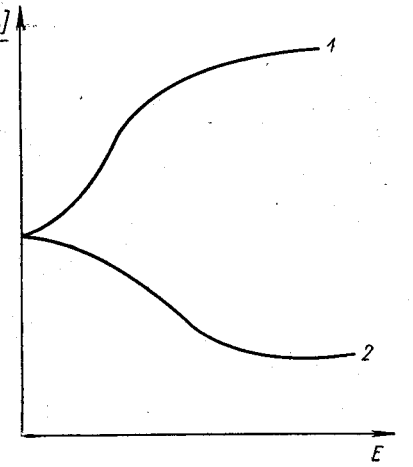


Рис. 2.4. Зависимость скорости осаждения молибдена от напряженности электрического поля на катоде (*1*) и на аноде (*2*).

Полученные результаты показывают, что правильным выбором параметров процесса можно существенно увеличить интенсивность осаждения покрытий.

Содержание углерода в покрытиях

От содержания углерода в металлических покрытиях зависят многие их свойства, такие, как микротвердость, пластичность

и др. Для получения покрытий, удовлетворяющих высоким требованиям, необходимо уметь контролировать содержание углерода в металле, получаемом разложением карбонилов. В связи с тем, что большое влияние на содержание углерода оказывают температура подложки, скорость откачки, давление в реакционной системе, электростатическое поле и другие факторы, изменяя их, можно в широких пределах регулировать содержание углерода в получаемых слоях.

Влияние различных параметров процесса на содержание углерода в металле можно рассмотреть с учетом пограничного диффузионного слоя [137].

Скорость осаждения углерода дается уравнениями (2.18) — (2.20). В качестве граничных условий примем, что потоки окиси и двуокиси углерода, диффундирующие от реакционной поверхности, равны потокам этих газов, откачиваемых из системы:

$$\mu_1 (c_1 - c_1^0) = \beta P c_1^0, \qquad (2.34)$$

$$\mu_2 (c_2 - c_2^0) = \beta P c_2^0. \qquad (2.35)$$

Решение системы нелинейных дифференциальных уравнений (2.18) — (2.20) сопряжено со значительными трудностями. Однако, как мы видели, концентрация карбонила c достигает равновесного значения за время τ, которое очень мало. Поэтому и в данном случае можно считать, что концентрации c_1 и c_2 на границе раздела достигают равновесных значений практически мгновенно, т. е. будем искать решение для $t \gg \tau$. Тогда

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{dc_2}{dt} = 0 \qquad (t \gg \tau) \qquad (2.36)$$

и для скорости осаждения углерода получаем

$$\frac{d[C]}{dt} = kc - \frac{k_1 (1 + \nabla^*)}{2\nabla^2} \left[\sqrt{1 + \frac{4kc (1 + \nabla^*) \nabla^2}{k_1 (1 + \nabla^*)^2}} - 1 \right], \qquad (2.37)$$

где

$$\nabla = \frac{k_1 (\mu_1 + \beta P)}{\mu_1 \beta P}; \qquad \nabla^* = \frac{k_1^* (\mu_2 + \beta P)}{\mu_2 \beta P},$$

а c дается уравнениями (2.23) и (2.26).

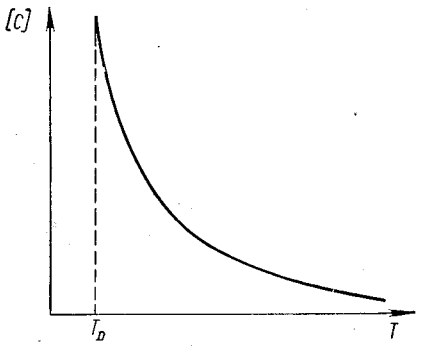
Из уравнений (2.17) и (2.37) определяется весовое содержание углерода [C] в молибденовом покрытии:

$$[C]^{-1} = 1 + 8 \left[1 - \frac{k_1 (1 + \nabla^*)}{2kc\nabla^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4kc\nabla^2}{k_1 (1 + \nabla^*)}} - 1 \right) \right]^{-1}. \qquad (2.38)$$

Зависимость содержания углерода в молибдене от температуры, при которой протекает процесс пиролиза гексакарбонила молибдена, представлена на рис. 2.5. Аналогичные результаты

могут быть получены и для других карбонилов металлов, в частности, хрома, вольфрама, рения. Уже в первых исследованиях [304, 326] по осаждению молибдена, вольфрама, хрома посредством разложения карбонилов этих металлов было показано, что содержание углерода резко снижается с увеличением температуры покрываемой поверхности.

Приведенная в работе [178] зависимость содержания углерода в молибдене от температуры подложки качественно согласуется с результатами, полученными в работе [137]. Для количественных расчетов многие данные в настоящее время, к сожалению, отсутствуют. Зависимость содержания углерода от скорости откачки, полученная из уравнения (2.38), показывает, что увеличением скорости откачки можно существенно снизить содержание углерода в покрытии. Выяснению зависимости содержания углерода от соотношения между скоростью подачи карбонила и скоростью откачки продуктов реакции посвящено очень мало исследований, хотя в литературе отмечается существенное влияние откачки на качество осадка.



Р и с. 2.5. Температурная зависимость содержания углерода в металле.

Наиболее подробное теоретическое и экспериментальное исследование проведено в работе [179]. Обнаружено, что изменение скорости откачки от 0,5 до 14,2 *л/сек* вызывает уменьшение содержания углерода в молибдене с 4,6 до 0,11 вес. % (температура поверхности 600° С, $P = 0{,}1$ *мм рт. ст.*). Однако вычисленные в этой работе значения концентрации углерода как функции скорости откачки не согласуются с экспериментальными данными. Как указывают авторы, расхождение результатов объясняется тем, что при расчетах не было учтено существование между поверхностью диссоциации и прилегающим к ней слоем газа температурного скачка, вследствие чего температуру реакции нельзя было считать равной температуре поверхности, на которой происходит диссоциация или восстановление. В качестве температуры реакции следует принять температуру слоя газа у поверхности осаждения. Эту температуру трудно определить, так как она существенно зависит от скорости откачки, состава газа и т. д. Таким образом, вводя понятие температурного скачка, можно объяснить значение концентрации углерода в молибдене и его зависимость от скорости откачки. В уравнении (2.38) зависимость содержания углерода от скорости откачки и от других параметров установлена без введения дополнительных

предположений (следует отметить, что, если учесть температурный скачок в полученных уравнениях, ход зависимости не изменится).

Как следует из уравнения (2.38), содержание углерода снижается с уменьшением общего давления в реакционной системе (с увеличением молярной доли карбонила).

Эффективным средством снижения содержания углерода в покрытиях, получаемых разложением карбонилов металлов, может быть проведение процесса пиролиза в электрическом поле.

Аналогично проведенным выше вычислениям из уравнений (2.33) и (2.37) получим следующее выражение для содержания углерода в карбонильном молибдене при наложении поля [138]:

$$[C]^{-1} = 1 + 8P_{\text{упр}} \Big/ \left\{\left[w + \frac{P + (1-\alpha_E)\ PS/RT_0}{\alpha\mu k/(\mu + k) \pm \varepsilon\sigma E}\right] \times \right.$$

$$\left. \times \left[kc - \frac{k_1(1+\nabla^*)}{2\nabla^2}\left(\sqrt{1 + \frac{4kc(1+\nabla^*)\nabla^2}{k_1(1+\nabla^*)^2}} - 1\right)\right]\right\}. \quad (2.39)$$

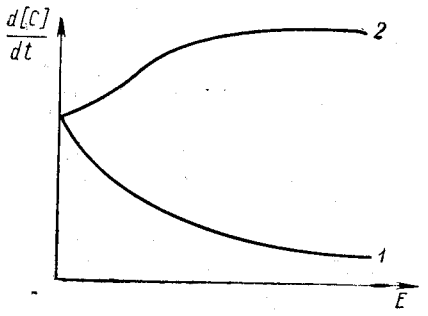


Рис. 2.6. Зависимость скорости изменения содержания углерода в молибдене от напряженности электрического поля (*1* — на катоде; *2* — на аноде).

Таким образом, при наложении отрицательного потенциала можно ожидать снижения содержания углерода в покрытии (рис. 2.6) и, как будет показано ниже, уменьшение содержания углерода в молибденовом покрытии, осажденном на отрицательном электроде, действительно наблюдается экспериментально.

Дальнейшее регулирование содержания углерода может быть осуществлено применением соответствующих газов-носителей или газовых добавок к ним [142].

ПРОБЛЕМА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Почти во всех процессах химического осаждения, протекающих в реальных условиях, применение газа-носителя весьма желательно, так как свойства покрытий в этом случае могут быть существенно улучшены. В качестве газов-носителей используют водород, окись углерода, азот и др. Все они могут быть условно разделены на инертные, т. е. не оказывающие каталитического действия на протекающие реакции и химически не взаимодействующие с исходными веществами и продуктами реакции в условиях эксперимента, и на химически активные, оказывающие влияние на реакции, протекающие на нагретой поверхности и в непосредственной близости от нее.

Инертные газы-носители

Важными характеристиками металлсодержащих соединений, применяемых для получения металлических покрытий, являются температура испарения и температура разложения этих соединений. Если давление пара металлсодержащих соединений недостаточно велико, то для обеспечения необходимой скорости роста покрытия обычно или нагревают систему до температуры, обеспечивающей получение необходимого для процесса давления пара соединения, или пропускают поток соответствующего газа-носителя.

Предварительный нагрев металлсодержащего соединения до температуры, несколько ниже температуры его разложения, широко применяют при водородном восстановлении галогенидов и термическом разложении карбонилов и галогенидов тугоплавких металлов.

Но в большинстве случаев сочетают нагрев с использованием соответствующих газов-носителей.

В зависимости от фазового состояния металлсодержащих соединений применяют различные схемы увеличения массового потока паров соединения. При пропускании газа-носителя над поверхностью твердого испаряющегося металлсодержащего соединения количество молекул, попадающих на поверхность, увеличивается за счет увлечения их потоком газа-носителя. Поэтому, если процесс осаждения металлического покрытия проводится в газовой фазе, повышение скорости потока газа приводит к увеличению массового потока и к существенному возрастанию скорости роста покрытия.

Помимо интенсификации процессов осаждения из газовой фазы газ-носитель предотвращает порошкообразование на поверхности, улучшает плотность и другие механические и физико-химические свойства покрытий.

Поскольку процессы водородного восстановления и термического разложения протекают при температуре, значительно превышающей комнатную, вблизи нагретой поверхности существует температурный скачок, величина которого при данной геометрии реакционной системы и покрываемой поверхности в значительной мере определяется природой газа-носителя.

Величина температурного скачка в случае применения газа-носителя может быть определена [179] из уравнения

$$T' = T - \frac{(6\pi)^{1/2}}{12N}\left(P_0 m_0^{-1/2} + P_2 m_2^{-1/2}\right), \quad (2.40)$$

где P_0, m_0 и P_2, m_2 — парциальное давление и масса молекулы для газа-носителя и окиси углерода соответственно. Чем меньше масса молекул, тем больше температура T' вблизи поверхности и ширина зоны температурного скачка и, следовательно, тем

больше вероятность протекания гомогенного процесса. Это крайне нежелательно, так как ухудшаются многие характеристики покрытия, уменьшается скорость роста слоя и т. д. При этом, если процессы химического осаждения протекают при сравнительно высокой температуре, вероятность гомогенной реакции увеличивается.

Таким образом, правильным выбором газа-носителя можно при определенных условиях предупредить переход к порошкообразованию и существенно улучшить механические и физико-химические свойства покрытий.

Химически активные газы-носители

На практике в большинстве случаев приходится иметь дело с химически активными газами-носителями или с газовыми смесями, содержащими химически активные газовые добавки, которые оказывают существенное влияние на процессы химического осаждения из газовой фазы. Чрезвычайное разнообразие газофазных процессов обусловливает большую сложность решения проблемы химически активных газов-носителей в общем виде.

В качестве газов-носителей или добавок к ним можно использовать контролируемые количества углекислого газа, окиси углерода, метана, паров воды, аммиака, сероводорода и т. д. в том случае, если речь идет о получении окисных, карбидных, нитридных и других соединений соответствующих металлов при осаждении из газовой фазы. Многочисленные примеры подобного рода приведены в работах [340, 367].

Одним из основных достоинств применения химически активных газов-носителей является возможность регулирования с их помощью содержания примесей в металлических покрытиях. Известно, что примеси, в особенности примеси внедрения, определяют многие свойства металлов, полученных осаждением из газовой фазы [48, 219]. Тейлор и Бун [364] указывают, например, что механические свойства вольфрама, полученного водородным восстановлением его гексафторида, хуже, чем у металлокерамического вольфрама, связывая этот факт с присутствием в металле значительного количества фтора ($7 \cdot 10^{-3}$ ат.%). Если содержание фтора снизить до $3 \cdot 10^{-4}$ ат. %, то механические свойства фторидного вольфрама существенно улучшатся [47].

В покрытиях из молибдена, вольфрама, хрома, полученных разложением карбонилов этих металлов, углерод является основной примесью и определяет их механические свойства [14, 110].

Анализ влияния различных химически активных газов на содержание примесей в покрытиях, полученных термическим разложением соответствующих карбонильных соединений, показывает, что основными в осаждаемых слоях являются примеси, связанные со спецификой процесса пиролиза карбонилов метал-

ла, т. е. кислород и углерод, которые образуются в результате вторичных реакций, протекающих на поверхности покрытия или в непосредственной близости от нее.

При термическом разложении карбонилов тугоплавких металлов (Mo, W, Re, Cr), имеющих низкую упругость паров при комнатной температуре, приходится применять различные инертные газы-носители, например, аргон, водород (при определенных условиях его можно считать инертным) и др.

Для того чтобы в широких пределах варьировать содержание углерода в покрытиях, часто применяют строго контролируемые добавки других газов, таких, как CO, H_2, H_2O, оказывающих существенное влияние на протекающие химические реакции. Следует особо подчеркнуть, что речь в дальнейшем идет о малых добавках газов-носителей. Это означает, прежде всего, что $P_i \ll P$ (P_i — парциальное давление добавки, P — общее давление), т. е. увеличением давления в реакционной системе вследствие применения добавки можно пренебречь. Кроме того, будем считать, что газ-добавка попадает в реакционный объем, минуя генератор паров карбонила, т. е. не изменяет массовый поток карбонила.

В зависимости от рода применяемых добавок изменяются вторичные реакции, протекающие на поверхности осадка, что приводит к изменению содержания углерода в слое металла. Рассмотрим химическое влияние газа-носителя на вторичные реакции [142].

Окись углерода. При введении в реакционный объем малых количеств окиси углерода уравнения (2.17), (2.18) и (2.20), определяющие содержание углерода, формально остаются неизменными. Граничные условия примут вид

$$\mu_1 (c_1 - c_1^0) + V = \beta P c_1^0, \qquad (2.41)$$

$$\mu_2 (c_2 - c_2^0) = \beta P c_2^0, \qquad (2.42)$$

где V — поток окиси углерода, поступающий в реакционный объем. Решая систему уравнений (2.17), (2.18) и (2.20), получаем содержание углерода в карбонильном металлическом покрытии

$$[C]^{-1} = 1 + 8kc\left[kc + \frac{\mu_1 V}{\mu_1 + \beta P} - \frac{\mu_1 \beta P}{\mu_1 + \beta P} c_1\right]^{-1}. \qquad (2.43)$$

Таким образом, введение малых добавок окиси углерода увеличивает содержание углерода в покрытии. Поэтому применение окиси углерода целесообразно для получения эрозионностойких покрытий, содержащих большие количества карбидов.

Двуокись углерода. Как и в предыдущем случае, введение малых количеств двуокиси углерода не ведет к появлению новых

реакций, протекающих на поверхности покрытия, поэтому изменяются только граничные условия:

$$\mu_1 (c_1 - c_1^0) = \beta P c_1^0, \tag{2.44}$$

$$\mu_2 (c_2 - c_2^0) + V' = \beta P c_2^0, \tag{2.45}$$

где V' — поток CO_2, поступающий в реакционный объем.

Аналогичные вычисления содержания углерода в покрытии дают

$$[C]^{-1} = 1 + 8kc\left[kc - \frac{k_1 V'}{\beta P (1 + \nabla^*)} - \frac{\nabla}{k_1 c_1}\right]^{-1}. \tag{2.46}$$

Как следует из уравнения (2.46), малые добавки CO_2 снижают содержание углерода в молибденовом покрытии. Выяснению влияния двуокиси углерода на свойства молибденовых покрытий посвящены работы [181, 304]. Авторы работы [304] не обнаружили уменьшения содержания углерода в молибденовом слое, вероятно, потому, что ими не было выполнено условие малости добавки углекислоты и нарушена стационарность массового потока паров карбонила. Авторами работы [181] проведено исследование влияния углекислого газа на процесс термического разложения карбонила молибдена. При этом было обнаружено, что углекислота действительно благоприятствует снижению содержания углерода (по сравнению с тем количеством, которое появляется в отсутствие газа-носителя).

Водород. Выяснению влияния водорода на свойства карбонильных металлических покрытий посвящено значительное число работ. Водород часто применяют в качестве газа-носителя. Объясняется это не только более высокой подвижностью его атомов по сравнению с другими газами, что способствует увеличению массового потока паров карбонила, а следовательно, и повышению интенсивности роста покрытия [142, 181, 304], но и значительной химической активностью по отношению к углероду. По данным работы [178] применение водорода при температуре ниже 680° С приводит к значительному снижению содержания углерода в покрытиях, поэтому процесс получения металла с малым содержанием углерода в присутствии водорода может быть более интенсивным, т. е. может протекать при более высоких парциальных давлениях паров карбонила, чем без водорода. При более высокой температуре разбавление паров карбонила водородом не оказывает существенного влияния на содержание углерода, т. е. водород в этом случае практически ведет себя как инертный газ-носитель.

Согласно экспериментальным данным применение водорода расширяет интервал температуры осаждения металла с низким содержанием углерода, что позволяет увеличить число материа-

лов подложек, на которые можно осаждать высококачественные карбонильные покрытия.

В присутствии водорода на поверхности раздела газ — твердое тело помимо основных реакций протекают многие другие химические реакции, например, такие:

$$CO + H_2 \rightleftarrows C + H_2O, \tag{2.47}$$

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4, \tag{2.48}$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O, \tag{2.49}$$

$$2CO + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + CH_4, \tag{2.50}$$

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows H_2O + CH_4. \tag{2.51}$$

В работах [142, 178] приведены константы равновесия некоторых из этих реакций. К сожалению, в настоящее время экспериментальных данных недостаточно, чтобы определить в полной мере характер реакций, протекающих на поверхности или в непосредственной близости от нее при термическом разложении карбонилов.

Литкенхауз и Манн [309], исследовавшие процесс термического разложения карбонила никеля, считают что при этом идут следующие основные реакции:

$$CO + H_2 \rightleftarrows C + H_2O, \tag{252.}$$

$$2C + 2H_2O \rightleftarrows CH_4 + CO_2. \tag{2.53}$$

К такому выводу авторы пришли вследствие того, что углекислота и метан получаются в равных объемах. Причем, если соотношение паров карбонила никеля и водорода таково, что после полного разложения карбонила получилась смесь $CO : H_2 = 1 : 1$, то окись углерода и водород потребляются в пропорции 1 : 1. Эти реакции достигают равновесия при температуре эксперимента, в то время как другие в этих условиях далеки от равновесия. Однако в работе [254] указывается, что равное потребление водорода и окиси углерода и образование в одинаковых объемах углекислого газа и метана возможно и в том случае, если идут реакции:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2, \tag{2.54}$$

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows H_2O + CH_4. \tag{2.55}$$

Эти реакции протекают и при термическом разложении карбонила молибдена в присутствии водорода [178]. Предполагая наличие малых добавок водорода и считая концентрацию водо-

рода на поверхности раздела равной ее значению в объемной газовой фазе, получаем [142]

$$[C]^{-1} = 1 + \frac{k_1}{2kc(1+\nabla^*)} \cdot \frac{(1+\nabla^*)}{\nabla} + \\ + k_2[H_2^0]\left[\sqrt{1 + \frac{4kc(1+\nabla^*)}{k_1\left(\frac{1+\nabla^*}{\nabla}\right) + k_2[H_2^0]}} - 1\right], \quad (2.56)$$

где $[H_2^0]$ — концентрация водорода в объемной газовой фазе; k_2 — константа скорости реакции (2.55).

Из полученного уравнения следует, что существенное снижение содержания углерода в присутствии малых добавок водорода возможно при температуре ниже 700° С. При более высокой температуре водород ведет себя по отношению к рассматриваемой системе практически как инертный газ.

Кислород. При введении в реакционную систему малых добавок кислорода на поверхности растущего покрытия может протекать, например, такая реакция:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{k_3} CO_2, \quad (2.57)$$

где k_3 — константа скорости реакции (2.57). Обратной реакцией в этом случае можно пренебречь.

Предполагая, как и ранее, что процесс термического разложения происходит в области, контролируемой диффузией газообразных продуктов в газовой фазе, и считая, что добавки кислорода малы, т. е. выполняется условие

$$\frac{4\mu_3^2 \beta P V_2}{(\mu_3 + \beta P)^2 (k_3 c_1)^2} \ll 1, \quad (2.58)$$

получаем [189]

$$[C]^{-1} = 1 + 8kc\left[kc - \frac{\mu_3 \beta P V_2}{\mu_2 + \beta P} - \frac{k_1(1+\nabla^*)}{\nabla} \times \right. \\ \left. \times \left(\sqrt{1 + \frac{(kc - \mu_3 \beta P V_2)}{k_1(1+\nabla^*)^2}} - 1\right)\right]^{-1}, \quad (2.59)$$

где V_2 — поток кислорода, поступающий в реакционный объем. Следовательно, малые добавки кислорода должны приводить к снижению содержания углерода в молибдене.

Исследования влияния малых добавок кислорода на процесс пиролиза карбонила молибдена [136] показывают, что небольшие добавки кислорода действительно снижают содержание углерода в покрытии. Этот результат качественно согласуется с выводами теории. Большие количества кислорода в процессе термического разложения карбонилов тугоплавких металлов

приводят к образованию слоев окислов металлов в покрытии [304]. Присутствие в реакционном объеме воздуха (до 0,5 об. %) не приводит к ухудшению характеристик получаемых покрытий [14].

Другие добавки. Аналогично может быть рассмотрено влияние других добавок (H_2S, NH_3, H_2O) на содержание углерода в карбонильных молибденовых покрытиях. Вычисления, проведенные в работе [142], показывают целесообразность применения этих добавок для улучшения качества покрытий. Наиболее сильное влияние оказывают добавки паров воды (обычно вводимые в реакционный объем в виде влажного водорода).

Таким образом, в карбонильных металлических покрытиях содержание примеси углерода можно изменять в широких пределах, варьируя различные параметры процесса (температуру, скорость откачки, электрическое поле, добавки газов).

Необходимо также указать на очень важную и совершенно не исследованную область — каталитическое действие некоторых газовых добавок на процессы химического осаждения из газовой фазы. Известно, что небольшие добавки (следы) сероводорода и паров воды в значительной мере ускоряют процесс термического разложения карбонила никеля [256].

В то же время многие металлы, в частности, молибден и вольфрам (особенно находящиеся в высокоактивном состоянии), способствуя распаду окиси углерода, увеличивают содержание углерода в покрытиях.

Целесообразно использовать добавки таких газов, которые не только способствовали бы значительному снижению содержания углерода в металлическом покрытии, но и служили катализаторами процесса.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ВОДОРОДНЫМ ВОССТАНОВИТЕЛЕМ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим процесс водородного восстановления $MoCl_5$ в диффузионной области, используя понятие диффузионного пограничного слоя:

$$MoCl_{5\,(г)} + \frac{5}{2}H_{2\,(г)} \rightarrow Mo_{(тв)} + 5HCl_{(г)}. \quad (2.60)$$

Термодинамика процесса изложена в работе [77].

Используя обозначения, принятые выше, и предполагая для простоты, что концентрация водорода на поверхности равна его концентрации в объемной газовой фазе $[H_2^0]$, получаем

$$-\frac{dc}{dt} = kc[H_2^0]^{5/2} - \mu(\alpha c^0 - c), \quad (2.61)$$

$$\frac{d[Mo]}{dt} = kc[H_2^0]^{5/2}. \quad (2.62)$$

Отсюда

$$c = \frac{\alpha\mu c^0}{k\left[H_2^0\right]^{5/2} + \mu}\left\{1 - \exp\left[-\left(k\left[H_2^0\right]^{5/2} + \mu\right)t\right]\right\}, \qquad (2.63)$$

$$\frac{d\,[\mathrm{Mo}]}{dt} = \frac{\alpha c^0}{\dfrac{1}{k\left[H_2^0\right]^{5/2}} + \dfrac{1}{\mu}}\left\{1 - \exp\left[-\left(k\left[H_2^0\right]^{5/2} + \mu\right)t\right]\right\}. \qquad (2.64)$$

Используя граничное условие

$$\frac{P_{\text{упр}} - Pc^0}{w} - (1-\alpha)\beta P c^0 - \mu(\alpha c^0 - c) = 0, \qquad (2.65)$$

где $P_{\text{упр}}$ — давление пара пентахлорида молибдена при температуре испарения $T_{\text{исп}}$; P — общее давление в системе; w — сопротивление паропровода, получаем

$$c^0 = \frac{\alpha P_{\text{упр}}}{w\left[\dfrac{P}{w} + (1-\alpha)\beta P + \alpha\left(\dfrac{1}{k\left[H_2^0\right]^{5/2}} + \dfrac{1}{\mu}\right)^{-1}\right]}. \qquad (2.66)$$

и, следовательно,

$$\frac{d\,[\mathrm{Mo}]}{dt} = \frac{\alpha P_{\text{упр}}}{\alpha w + P + (1-\alpha)\,w\beta P\left(\dfrac{1}{k\left[H_2^0\right]^{5/2}} + \dfrac{1}{\mu}\right)}. \qquad (2.67)$$

Это уравнение справедливо лишь для диффузионно-кинетической области процесса и для тех условий, когда гомогенной реакцией в объеме можно пренебречь.

Таким образом, метод диффузионного пограничного слоя может быть успешно применен для описания процессов осаждения тугоплавких покрытий, в частности, процессов термического разложения карбонилов и водородного восстановления хлоридов металлов. На основании анализа приведенных выше уравнений могут быть оценены оптимальные условия получения высококачественных покрытий в каждом конкретном случае.

Получение сплавов

Термическое разложение карбонилов. Процессы совместного осаждения различных металлов из газовой фазы успешно применяются для получения сплавов тугоплавких металлов. Эти процессы также можно описать, пользуясь методом пограничного слоя. В случае получения сплавов Mo—W путем совместного термического разложения карбонилов этих металлов содержание вольфрама в сплаве дается выражением

$$[x]^{-1} = 1 + \frac{96}{184}\cdot\frac{P'_{\text{упр}}}{P''_{\text{упр}}}\cdot\frac{\alpha''w'' + \left(\dfrac{1}{k''} + \dfrac{1}{\mu''}\right)P\left[1 + w''(1-\alpha'')\beta\right]}{\alpha'w' + \left(\dfrac{1}{k'} + \dfrac{1}{\mu'}\right)P\left[1 + w'(1-\alpha')\beta\right]}. \qquad (2.68)$$

Если

$$\frac{1}{k'} \ll \frac{1}{\mu'},\ \frac{1}{k''} \ll \frac{1}{\mu''},\ w' \approx w'',\ \alpha' \approx \alpha'',$$

то

$$[x]^{-1} = 1 + \frac{96}{184}\cdot\frac{P'_{\text{упр}}}{P''_{\text{упр}}}\sqrt{\frac{\eta'\rho''}{\eta''\rho'}}, \qquad (2.69)$$

где η' и η'' — вязкость карбонилов молибдена и вольфрама; ρ' и ρ'' — их плотность.

Следовательно, изменяя температуру испарения карбонилов, можно регулировать содержание вольфрама в сплаве от 0 до 100%. Раздельное регулирование температуры испарения металлсодержащих соединений является, по-видимому, наиболее простым и надежным способом получения сплавов с заданной концентрацией.

Возможности получения широкого набора сплавов при термическом разложении карбонилов металлов ограничены либо небольшим числом существующих карбонильных соединений, либо трудностями, связанными с их получением и разработкой технологии.

Водородное восстановление хлоридов. Гораздо большими возможностями в этом смысле обладает метод водородного восстановления хлоридов металлов. Вычисления, аналогичные проведенным выше, дают следующий результат для содержания одного из компонентов в сплаве (например, Nb в сплаве Mo—Nb), полученном совместным водородным восстановлением хлоридов металлов [109]:

$$[x]^{-1} = 1 + \frac{96}{93}\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}\cdot\frac{P_{MoCl_5}}{P_{NbCl_5}}, \qquad (2.70)$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса хлоридов ниобия и молибдена. Из уравнения (2.70) следует, что концентрация компонентов в сплаве не зависит от температуры подложки в области диффузионной кинетики, а определяется в основном соотношением парциальных давлений хлоридов металлов. Проведенное экспериментально изучение процесса образования сплавов Mo—W, Mo—Nb, W—Nb при совместном водородном восстанов-

лении хлоридов этих металлов [109] показало очень хорошее не только качественное, но и количественное согласие экспериментальных и теоретических результатов. Это указывает на возможность расчета условий, необходимых для получения сплавов заданной концентрации.

Аналогичные соотношения могут быть определены (с учетом особенностей протекающих реакций) и для процессов получения различных соединений (силицидов, карбидов и др.) водородным восстановлением хлоридов соответствующих элементов.

Глава 3

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Широкая область применения метода осаждения из газовой фазы — от тонкопленочных элементов для микроэлектроники до получения готовых изделий и покрытий частиц ядерного топлива — обусловливает и разнообразие аппаратурного оформления процесса [12, 100, 250, 328, 329, 340, 350]. Качество газофазных покрытий в очень сильной степени зависит от геометрии применяемой аппаратуры, однако, зависимость эта исследована совершенно недостаточно. Как справедливо отмечает Оуэн [329], в настоящее время в этой области сложилась такая ситуация, когда каждый исследователь, приступая к решению той или иной задачи, должен создавать новую установку, часто руководствуясь лишь личным опытом, так как не только не существует универсальных установок (что, очевидно, и не возможно), но и не сформулированы общие принципы конструирования оборудования для осаждения покрытий из газовой фазы.

В зависимости от рабочего давления в системе различают установки для осаждения материалов при атмосферном и пониженном давлениях. Установки первого типа несколько проще как в аппаратурном оформлении, так и в эксплуатации, в частности, для них не так важно требование полной герметичности. К достоинствам их следует отнести возможность достижения больших скоростей осаждения металла, что обеспечивает высокую производительность процесса.

В установках, работающих при пониженном давлении, при условии возможности достижения перед началом эксперимента высокого вакуума (10^{-5}—10^{-6} *мм рт. ст.*) качество получаемых металлов, а также сцепление покрытия с подложкой достаточно высокое. В этих условиях можно получать покрытия на сильно окисляющихся подложках (Nb, Zr, Ti и др.) и проводить термовакуумную обработку полученных материалов непосредственно после их получения без нарушения герметичности камеры.

Установки для осаждения металлов из газовой фазы при атмосферном давлении в системе состоят обычно из реакционной камеры, где происходит осаждение металла в результате реакции на горячей поверхности, устройства для нагрева подложки и регистрации ее температуры, системы очистки газа-

носителя, измерителей скорости потока (водорода, гелия, аргона), испарителей металлсодержащего соединения и приборов для измерения упругости паров в реакционной камере. При работе с водородом его избыток на выходе камеры сжигается.

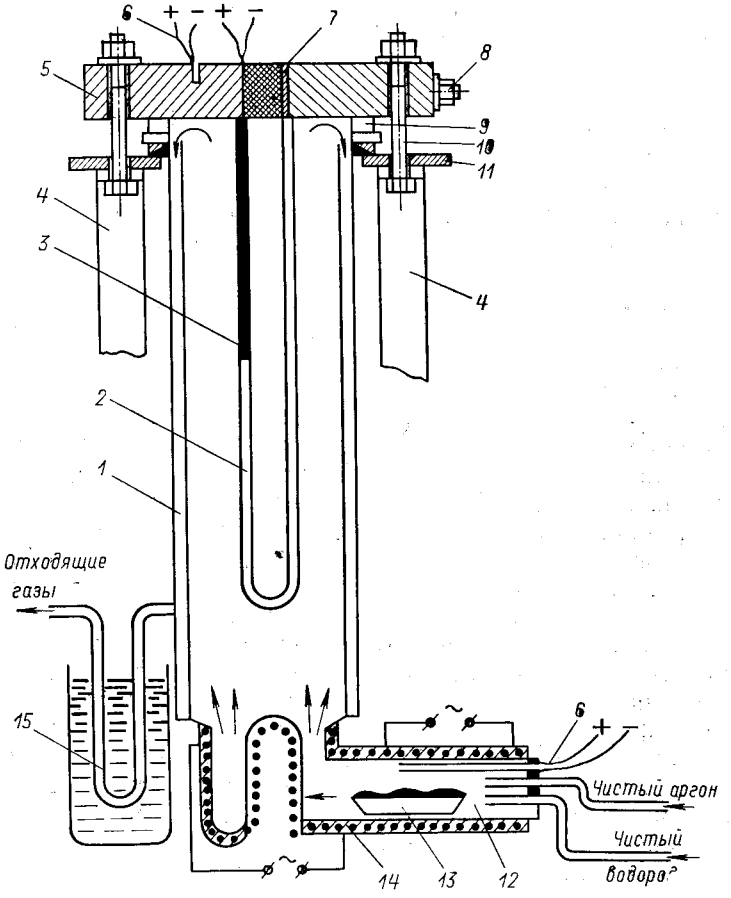


Рис. 3.1. Схема установки для осаждения вольфрама из парогазовой фазы при атмосферном давлении газов [98]:

1 — корпус кварцевого реактора с двойными стенками; *2* — подложка из медной фольги; *3* — спай термопары между двумя слоями фольги подложки; *4* — медные токоподводящие шины; *5* — медная разъемная крышка реактора; *6* — термопара; *7* — изоляционная прокладка из фторопласта; *8* — шпилька для скрепления половинок крышки реактора; *9* — уплотнительное кольцо из фторопласта; *10* — болт; *11* — опорное кольцо из асбоцемента; *12* — испаритель; *13* — лодочка с гексахлоридом вольфрама; *14* — нагреватель испарителя; *15* — ловушка.

Подобная установка, работающая при атмосферном давлении, на которой изучался процесс получения вольфрама при водородном восстановлении гексахлорида вольфрама, описана в работе [98], схема установки приведена на рис. 3.1.

В установках, работающих при пониженном давлении, применяют те же основные узлы, что и в установках, работающих при атмосферном давлении, и, кроме того, существуют система откачки и приборы для измерения остаточного давления. Металлическая установка вертикального типа для нанесения покрытий из тугоплавких металов при пониженном давлении [98] показана на рис. 3.2. Обычно для создания вакуума в реакционной камере перед началом эксперимента и поддержания низкого давления в процессе осаждения используют либо только форвакуумные насосы, либо форвакуумные насосы вместе с диффузионными или бустерными масляными насосами.

Для экспериментальных целей в лабораторных условиях применяют форвакуумные насосы типа РВН-20, ВН-2, ВН-1, для полупромышленных и промышленных целей — форвакуумные насосы типа ВН-4 и ВН-6. В зависимости от необходимой скорости откачки используют диффузионные насосы со скоростью откачки от нескольких десятков до нескольких тысяч литров в минуту.

Установки, предназначенные для осаждения металлов из газовой фазы термическим разложением карбонилов и галогенидов как при атмосферном, так и при пониженном давлениях и водородным восстановлением галогенидов тугоплавких металлов, в зависимости от назначения могут быть как простыми, так и довольно сложными. Однако всегда в них можно выделить основные необходимые элементы: 1) реакционную камеру; 2) генератор-испаритель металлсодержащего соединения или несколько генераторов в случае получения многокомпонентных материалов; 3) систему очистки газов; 4) систему конденсирующих устройств; 5) устройство для нагрева образца; 6) измерительный комплекс.

Рассмотрим каждый из этих элементов подробнее.

РЕАКЦИОННАЯ КАМЕРА

Реакционная камера (реактор) представляет собой один из основных узлов установок для газофазного осаждения. Камеры могут быть горизонтального или чаще вертикального типа, последние более удобны в эксплуатации. Обычно используемые при осаждении из газовой фазы металлсодержащие соединения (фториды, хлориды и др.), а также продукты реакции являются чрезвычайно агрессивными газами, вызывающими интенсивную коррозию материалов реакционной камеры. Поэтому для камеры используют специальные материалы. В табл. 1.1 приведены некоторые из этих материалов, не взаимодействующие существенно с газовыми средами, образующимися в результате термического разложения или водородного восстановления металлсодержащих соединений.

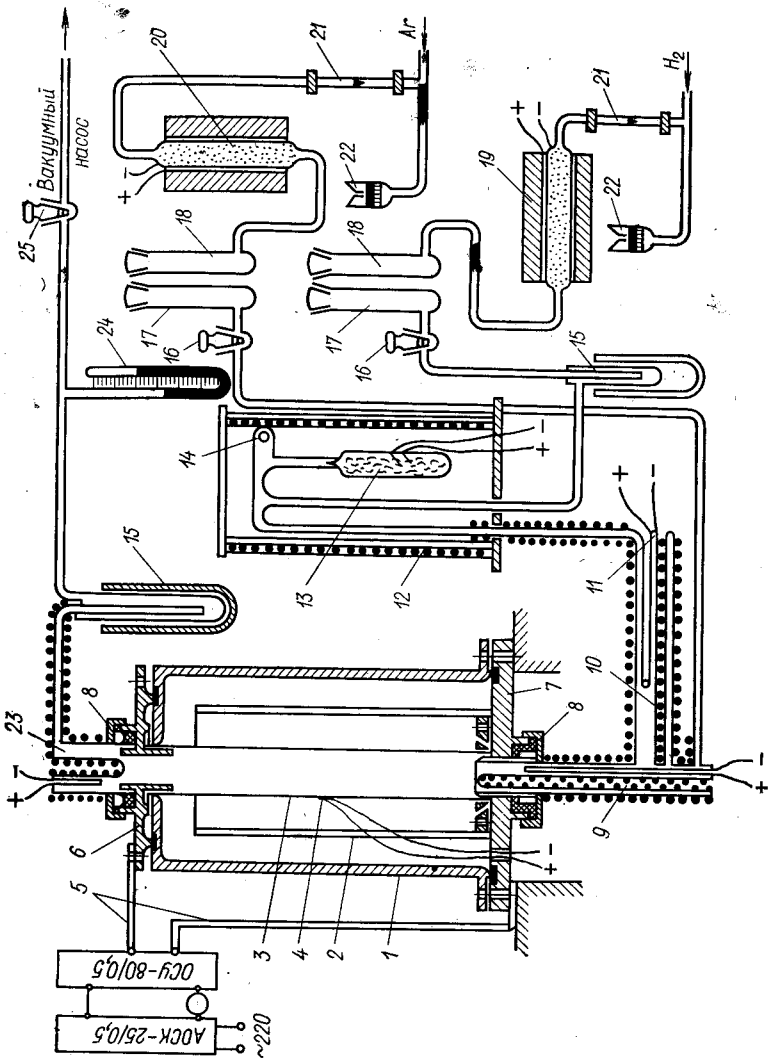


Рис. 3.2. Схема установки для получения вольфрама из парогазовой фазы при пониженном давлении [98]:
1 — корпус медного реактора; *2* — кварцевый экран; *3* — подложка из медной фольги; *4* — место приварки термопары к подложке; *5* — токоподводящие шины; *6* — верхняя крышка реактора; *7* — опорная медная плита; *8* — уплотнения из фторопластовых колец; *9* — обогреваемый газопровод; *10* — термостат с регулируемым нагревом; *11* — термопара; *12* — печь испаритель; *13* — ампула с гексахлоридом вольфрама; *14* — блок (остеклованный металлический шарик для вскрытия колбы с хлоридом вольфрама); *15* — ловушка с жидким азотом; *16* — вакуумный кран; *17* — колонка с пятиокисью фосфора; *18* — колонка с хлористым кальцием; *19* — платинированный асбест; *20* — титановая губка; *21* — ротаметры; *22* — ртутные клапаны избыточного давления; *23* — обогреваемый газоотвод; *24* — ртутный манометр; *25* — вакуумный кран.

В установках, предназначенных для проведения процессов термического разложения карбонилов и водородного восстановления галогенидов тугоплавких металлов, наиболее часто используют стекло, медь и нержавеющую сталь [10, 85, 100, 165].

В литературе описаны примеры установок с металлическими, стеклянными и смешанными реакторами. Преимуществом стеклянных установок является возможность визуального наблюде-

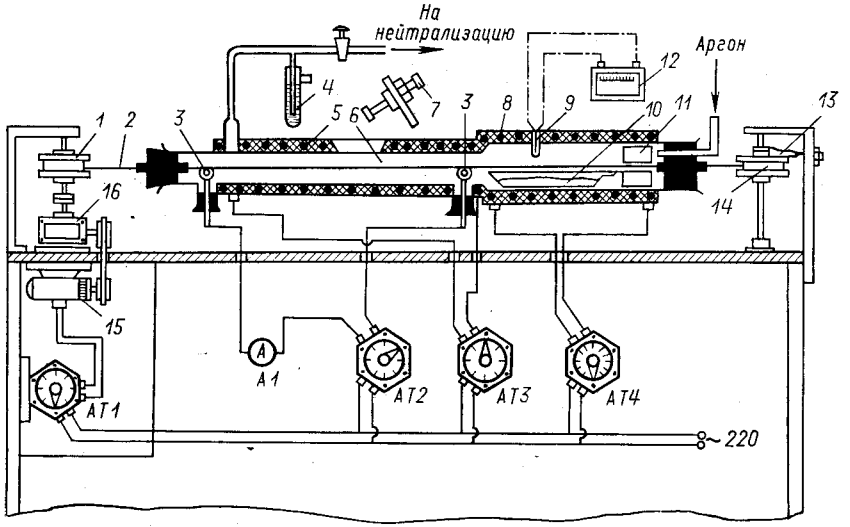


Рис. 3.3. Схема установки для получения рениевых покрытий на вольфрамовой проволоке непрерывным способом [85]:
1 — ведущая катушка; *2* — вольфрамовая проволока; *3* — контакты; *4* — маностат; *5* — обогрев трубки для покрытий; *6* — трубка (аппарат для покрытий); *7* — микропирометр; *8* — испаритель; *9* — термопара; *10* — лодочка с $ReOCl_4$; *11* — экран; *12* — гальванометр; *13* — узел регулирования напряжения проволоки; *14* — ведомая катушка; *15* — электродвигатель; *16* — редуктор.

ния процессов. На рис. 3.3 приведена горизонтальная стеклянная установка, на которой Зеликман и др. [85] наносили рениевые покрытия на вольфрамовую проволоку. В работе [162] описывается реакционная камера, состоящая из двух коаксиально расположенных стеклянных трубок. Металлсодержащее соединение входит во внутреннюю трубку снизу и выходит в зазор между внутренней и внешней трубками.

Металлические камеры гораздо надежнее в работе. Достаточно простую и удобную в эксплуатации металлическую установку применяли Бабич и др. [10] (рис. 3.4).

Часто делают комбинированные камеры: металлические со съемной стеклянной частью. В качестве материала для камеры используют кварц [98, 350], который удобен при радиационном и высокочастотном нагреве. Энергия, поглощаемая стенками реактора, в этом случае мала. Поэтому даже при высокой тем-

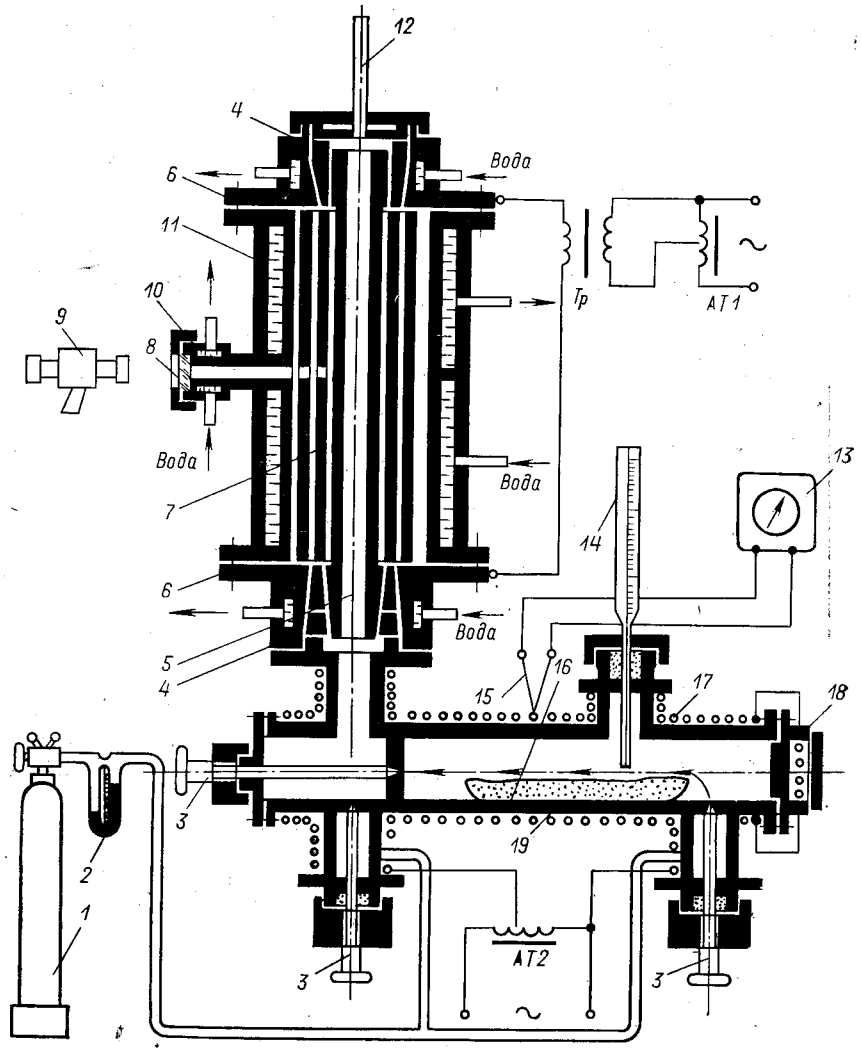


Рис. 3.4. Схема металлической установки [10]:

1 — баллон с водородом; *2* — газовый расходомер; *3* — игольчатый вентиль; *4* — уплотнительная втулка; *5* — нагреватель; *6* — контактная головка; *7* — экраны; *8* — смотровое стекло; *9* — пирометр; *10* — тубус; *11* — корпус реакционной камеры; *12* — выходной патрубок; *13* — электронный потенциометр; *14* — термометр; *15* — термопара; *16* — лодочка с металлсодержащим соединением; *17* — нихромовая спираль; *18* — крышка испарителя; *19* — корпус испарителя.

пературе подложки (1200—1800° С) в большинстве случаев температуру стенок реактора удается поддерживать такой, что осаждения материала из газовой фазы на них не происходит. Примером комбинированной реакционной камеры с кварцевым реактором и съемным металлическим фланцем может служить установка, приведенная на рис. 3.1. Хольман и др. [290] при исследовании процесса совместного водородного восстановления фторидов рения и вольфрама для получения сплавов применяли реакционную камеру, изготовленную из тефлона.

Поскольку пары металлсодержащих соединений, в частности хлоридов, нагревают до относительно высокой температуры (200—400° С), то существует опасность конденсации паров этих соединений на холодных частях реакционной камеры. Для предотвращения этого часто предусматривают термостатирование стенок реактора, которое дает возможность поддерживать заданную температуру в течение всего эксперимента. При необходимости термостатировать систему до 180—200° С можно использовать термостаты типа ТС-16, ТС-22, ТС-24, выпускаемые отечественной промышленностью.

В качестве рабочей жидкости очень хорошо зарекомендовало себя масло типа «Вапор». Установка с применением в качестве термостатирующей жидкости масла описана в работе [341]. Если необходимо термостатировать узлы установки при температуре выше 300° С, обычно используют электрический нагрев при работе со стеклянными или кварцевыми установками; спирали электрического нагревателя наматывают непосредственно на стенки реактора, испарителя и систему трубопроводов [12, 85, 165].

Для электрической и тепловой изоляции используют асбест, асбоцемент, окись алюминия и пенопласт. Для поддержания заданной температуры применяют специальные терморегуляторы. Вакуумные уплотнения изготовляют из тефлона, меди или алюминия, так как процессы осаждения из газовой фазы при пониженных давлениях проводят в довольно широкой области давлений (от 400 до 10^{-5} *мм рт. ст.*).

Установлено [304], что скорость откачки является важным параметром в процессах осаждения из газовой фазы, поэтому в установках желательно иметь откалиброванные диафрагмы для регулирования скорости откачки.

При нанесении покрытий на протяженные изделия очень важной проблемой является обеспечение равномерности покрытия по длине детали, для чего необходимо создать равномерный приток паров рабочей смеси к каждой точке покрываемой поверхности. Математическое моделирование геометрии потока в сложных установках сопряжено с очень большими трудностями, поэтому чаще всего этот вопрос решается путем подбора соответствующих газораспределительных устройств. Для получения равномерного потока газовой смеси и подачи ее к поверхности

подложки Бреннер применял различного рода инжекторы [250]. Иногда для этой цели пропускают смесь параллельно оси изделия из нескольких газораспределительных устройств [327]. Такую систему часто используют в узких цилиндрических реакторах. Для равномерного покрытия изделий с цилиндрической

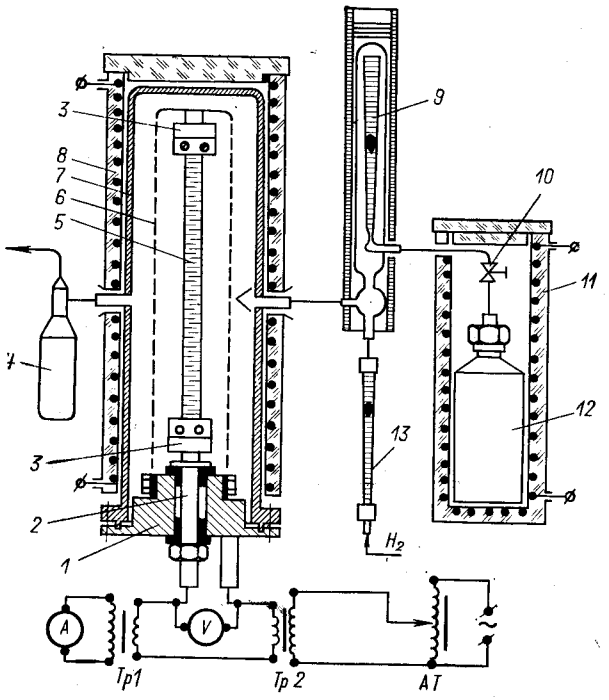


Рис. 3.5. Схема установки для восстановления пентахлорида тантала водородом [165]:

1 — фланец реактора; *2* — изолированный электроввод; *3* — зажимный контакт; *4* — ловушка улавливания продуктов реакции; *5* — танталовая лента; *6* — перфорированная шина; *7* — корпус реактора; *8* — нагреватель реактора; *9* — обогреваемый ротаметр для паров $TaCl_5$; *10* — игольчатый кран; *11* — электропечь питателя; *12* — питатель с $TaCl_5$; *13* — ротаметр для водорода.

симметрией предусматривают возможность их вращения с различной скоростью [327, 328, 340, 367].

Поляков и др. [165] для равномерного распределения поступающей парогазовой смеси и обеспечения перпендикулярности потока к поверхности плоского образца применили П-образную шину из нержавеющей стали с отверстиями. Схема установки с описанным выше газораспределительным устройством приведена на рис. 3.5.

Равномерность слоя по толщине изделия может быть существенно улучшена путем увеличения скорости потока рабочей парогазовой смеси, что благоприятствует выравниванию концентраций исходных компонентов в газовой фазе над разными участками покрываемой поверхности. При удачном подборе скорости потока неравномерность толщины слоя удается снизить до 1—5% при длине покрываемого изделия в несколько сантиметров [46]. Однако при значительном увеличении скорости потока рабочей паро-газовой смеси эффективность процесса существенно уменьшается.

Способ нагрева образца, форма, а также геометрическое расположение образца в ней существенно влияют на равномерность покрытия и эффективность процесса.

Нагрев печью сопротивления приводит к образованию более равномерного осадка, чем индукционный нагрев. Конструкционное исполнение при этом имеет два варианта, отличающиеся по теплотехническим условиям. В первом случае вся реакционная зона прогревается до необходимой температуры. При этом процесс осаждения идет на всех горячих участках поверхности, а при большей температуре — и в объеме, с образованием высокодисперсного порошка. Во втором случае нагревается только покрываемая деталь, а стенки и другие вспомогательные поверхности внутри реактора охлаждаются до температуры ниже возможного температурного порога реакции. В последнем случае эффективность процесса больше, так как металл осаждается только на покрываемую деталь.

Лоренц и Майкл [125] для получения на образцах сложной формы и больших размеров из ниобия, тантала и их сплавов тонких и однородных защитных слоев применили зонный способ покрытия, заключающийся в том, что образец перемещается относительно горячей зоны, в которой образуется покрытие. Заданную температуру Лоренц и Майкл получали высокочастотным нагревом и поддерживали ее путем регулирования мощности.

Хорошую равномерность покрытия по всей поверхности можно получить, проводя процесс осаждения в таких условиях, чтобы концентрация металлсодержащего соединения не падала ниже концентрации, соответствующей нулевому порядку реакции. Бабич и др. [10] проводили осаждение ниобия и тантала путем водородного восстановления их пентахлоридов (в описанных выше условиях) на внутреннюю поверхность трубы при подаче исходных соединений с одного конца и удалении продуктов реакции с другого. Изменение толщины покрытия не превышает 10% при длине рабочей зоны 60 *мм*.

Следовательно, при осаждении материалов методом кристаллизации из газовой фазы на детали сложной конфигурации необходимо учитывать факторы, влияющие на равномерность покрытия образца.

Как видно из табл. 1.1, для обеспечения давления пара, достаточной, чтобы получить необходимую скорость осаждения, многие металлсодержащие соединения требуют нагрева до относительно высокой температуры. Термостатирование испарителей обеспечивает постоянство массового потока металлсодержащих соединений, что делает процесс осаждения более стабильным и управляемым [98, 100, 341]. Повышение температуры в термостате достигается электрическим нагревом. В качестве нагревателя используют обычно нихромовую проволоку, в качестве термостатирующей жидкости — воду, спирт, специальные масла. Электроизоляционными материалами служат фарфор, окись алюминия, асботкань. Теплоизоляция осуществляется стеклотканью, стекловатой, асбестом и пенопластом.

Широкие перспективы открываются при использовании методов осаждения из газовой фазы для получения карбидов, нитридов, силицидов и других соединений переходных металлов [125, 159, 160], многокомпонентных сплавов тугоплавких металлов [273] и т. д. Для этих целей в установках необходимы испарители с раздельным термостатированием, позволяющие производить одновременное осаждение нескольких компонентов. В работе [12] описана установка для получения Nb_3Sn из хлоридов. Нагрев испарителей хлорида ниобия и хлорида олова осуществляется печами сопротивления по независимым электрическим схемам. Требования к материалам для конструирования испарителей такие же, как и к материалам реакторов. Часто металлсодержащие соединения и водород перед подачей на нагретую поверхность предварительно смешивают в специальном смесителе. В качестве смесителя обычно используют небольшую камеру [100].

Если исходные жидкие металлсодержащие соединения хорошо смешиваются и не взаимодействуют между собой, то приготовляют смесь из компонентов в необходимом соотношении, которая подается с заданной скоростью по каплям из капельницы в испаритель. Так, Меерсон и др. [131] для получения карбида кремния и его сплавов с бором в качестве исходных металлсодержащих соединений использовали толуол, четыреххлористый кремний и трехбромистый бор. Все эти вещества совместимы и хорошо смешиваются, образуя гомогенную жидкость, которая поступает по каплям из капельницы в испаритель. Это позволяет получить гомогенную парогазовую смесь.

При получении вольфрам-рениевых сплавов Дональдсон и др. [266] смешивали WF_6 и ReF_6 в специальном смесителе, стационарные части которого были изготовлены из монеля, а вращающиеся — из меди. Размешивание производилось со скоростью 1700 *об/мин*. Для предотвращения утечки газа использовали тефлоновый подшипник с силиконовой смазкой.

Механическое смешивание металлсодержащих соединений между собой и с водородом дает возможность получать однородный сплав или соединения только в том случае, если исходные материалы не взаимодействуют при температуре испарения, а также в непосредственной близости от покрываемой поверхности. В случае, если наблюдается взаимодействие, как, например, при получении UO_2 из UF_6, H_2O и H_2 [285], BN из BCl_3

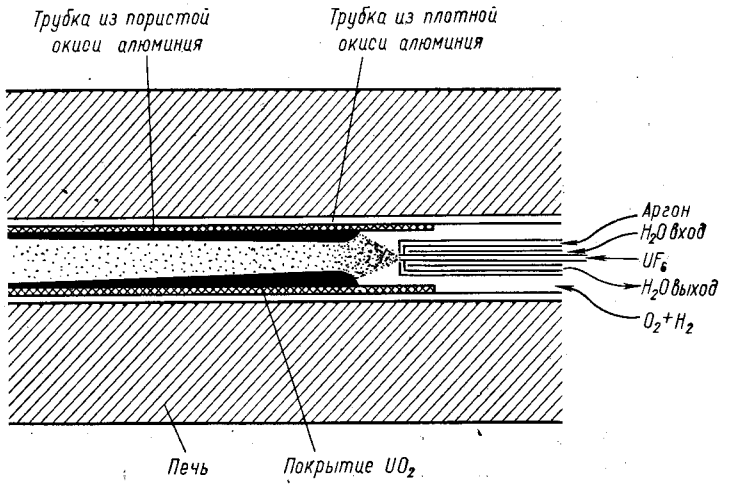


Рис. 3.6. Схема газового водоохлаждаемого инжектора [285].

и N_2, исходные продукты необходимо подавать раздельно непосредственно к покрываемой поверхности с таким расчетом, чтобы реакция происходила только на горячей поверхности. Для этих целей применяют специальные сопла, подводящие исходные материалы как можно ближе к поверхности. Во многих случаях сопла необходимо охлаждать, так как они находятся в непосредственной близости к нагретой подложке. На рис. 3.6 показан разрез газового водоохлаждаемого инжектора, который Хистенд [285] применял для введения UF_6 в зону высокой температуры. Трубка из низкоплотной окиси алюминия применяется с целью облегчения извлечения образцов из печи. Аргон используют для предотвращения осаждения UO_2 или промежуточных продуктов на самом инжекторе [285].

В зависимости от фазового состояния металлсодержащего соединения (твердое, жидкое, газообразное) применяют различные схемы доставки паров соединения к покрываемой поверхности. Часто для увеличения массового потока применяют способ пропускания газа-носителя над поверхностью металлсодержащего соединения [10, 11]. В качестве газа-носителя можно ииспользовать водород, инертные газы (аргон и гелий), а иногда азот, углекислый газ и др. [10, 98, 181]. Источники паров

металлсодержащих соединений различны. Например, при получении осадков водородным восстановлением соединений металлов с хлором эти соединения часто получают прямым хлорированием порошков металлов в той же установке. При получении сплавов или соединений металлов хлорируют порошки сплавов с заданным содержанием компонентов. На рис. 3.7 приведена

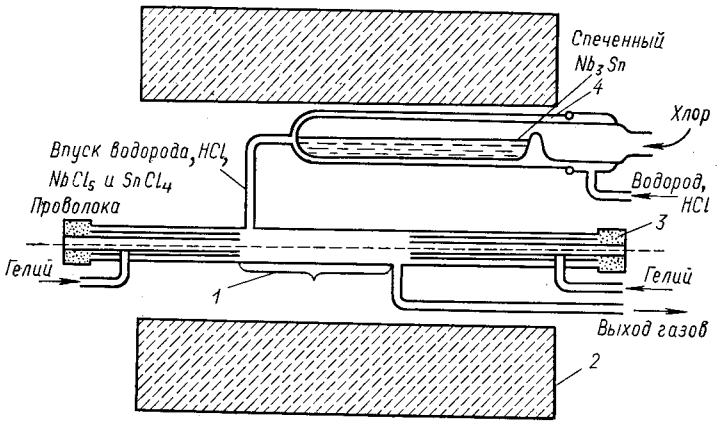


Рис. 3.7. Схема установки для нанесения Nb_3Sn на металлическую проволоку [224]:
1 — реакционное пространство; *2* — печь; *3* — графитовая пробка; *4* — кварцевая трубка.

установка для осаждения Nb_3Sn на проволоку путем совместного водородного восстановления хлоридов ниобия и олова. Стехиометрическое соотношение хлоридов задают путем хлорирования спеченного брикета из Nb_3Sn [224].

Установка состоит из кварцевой трубки — реактора. На концах кварцевой трубки поставлены графитовые пробки с отверстиями в центре, через которые протягивают покрываемую проволоку. Пробки одновременно являются электрическими контактами, которые используют при нагреве проволоки электрическим током до заданной температуры. Для предотвращения попадания воздуха через пробки в реакционное пространство производится подача гелия внутрь реактора. В некоторых конструкциях установок электрический контакт осуществляют с помощью специального ролика [82]. Проволока специальным механизмом перемотки протягивается через реакционную камеру. Механизм перемотки состоит из приемного и спускного блоков, которые отделены от камеры осаждения и поэтому могут изготовляться из любого материала. Схема приемного блока установки для непрерывного осаждения тугоплавких металлов на проволоку приведена в работе [82]. Ведущий вал уплотняется на вакуум и приводится в движение электрическим мотором.

Для получения различных скоростей необходимо иметь редуктор. В установках для раздельного хлорирования металлов применяют несколько испарителей (по количеству компонентов сплава). Установка для получения покрытий из газовой фазы при раздельном хлорировании металлов описана в работе [207].

Необходимыми деталями конструкции испарителей должны быть отградуированные диафрагмы для регулирования массового потока металлсодержащего соединения и клапаны для полного его перекрытия. В случае жидких металлсодержащих соединений часто применяют барботирование газа-носителя через это соединение [8, 261].

Для того, чтобы точно задать скорость потока парогазовой смеси, используют капельницу, позволяющую регулировать число капель, попадающих в испаритель в течение минуты. Этот способ часто применяют при использовании жидких хлоридов. Из испарителя пары металлсодержащего соединения попадают в камеру, где происходит их смешивание с газом-носителем. Такой способ, по мнению многих исследователей, имеет то преимущество, что можно легко и точно задать любое соотношение в случае даже нескольких металлсодержащих соединений, которое в течение всего эксперимента остается постоянным, что очень важно, особенно при получении сплавов и соединений [131].

Иногда появляется необходимость уменьшить время совместного пребывания металлсодержащего соединения с водородом в газовой фазе вследствие возможности образования промежуточного продукта, уменьшающего коэффициент использования исходных соединений. Так, например, при получении Nb_3Sn в процессе совместного водородного восстановления пентахлорида ниобия и дихлорида или тетрахлорида олова, кроме станида олова, образуется твердый продукт $NbCl_3$ в виде черного рыхлого порошка, засоряющего реакционную камеру.

Архаров и др. [8] предложили подавать пентахлорид ниобия без водорода непосредственно к покрываемой поверхности. Ими сконструирована установка, позволяющая работать длительное время без засорения ее нелетучими продуктами реакции. На рис. 3.8 представлена схема разработанной ими установки непрерывного осаждения Nb_3Sn на движущуюся проволоку.

Известно, что многие галогениды металлов (например, $AlCl_3$, $TiCl_4$ и др.) гидролизуются на воздухе с образованием нелетучих продуктов, поэтому их хранят в вакуумированных стеклянных ампулах. В установках обычно предусматривают возможность введения металлсодержащего соединения в испаритель в таких ампулах и последующее разрушение их в условиях вакуума механическим или электромагнитным бойком [98, 160]. При получении окислов, нитридов и других соединений, чтобы устранить возможность реакции в газовой фазе, требуется тщательная очистка окиси углерода, азота и водорода от примесей кислорода и водяных паров. В промышленных

условиях это требует большой затраты средств, однако, часто проблема решается раздельной подачей всех газообразных исходных продуктов в реакционную камеру и смешиванием их непосредственно перед реакционной поверхностью [349].

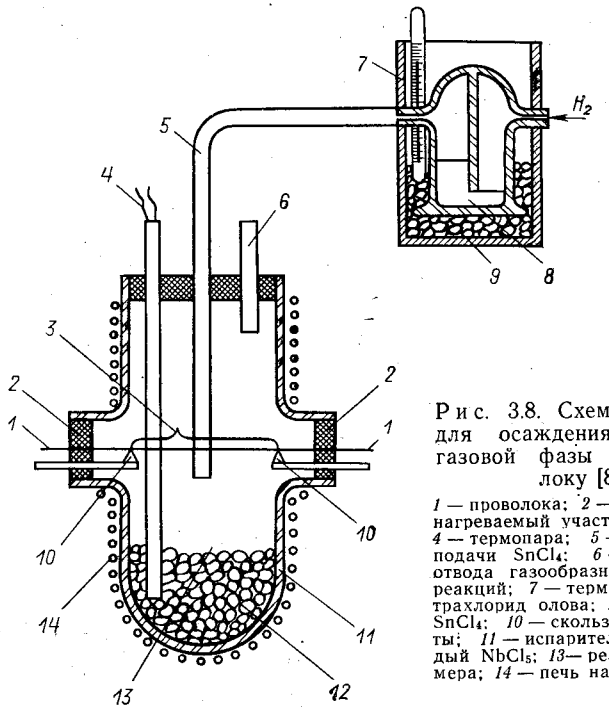


Рис. 3.8. Схема установки для осаждения Nb_3Sn из газовой фазы на проволоку [8]:

1 — проволока; *2* — сальник; *3* — нагреваемый участок проволоки; *4* — термопара; *5* — трубка для подачи $SnCl_4$; *6* — трубка для отвода газообразных продуктов реакций; *7* — термостат; *8* — тетрахлорид олова; *9*— испаритель $SnCl_4$; *10* — скользящие контакты; *11* — испаритель; *12* — твердый $NbCl_5$; *13*— реакционная камера; *14* — печь нагрева камеры.

Для исследования термической диссоциации хлоридов тугоплавких металлов используют стеклянные реакционные камеры. Схема типичной установки для этих целей приведена на рис. 3.9. [77].

СИСТЕМА ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Среди газов, применяемых в процессах осаждения из газовой фазы, особое место принадлежит водороду, который не только наиболее часто применяется в качестве газа-носителя [10, 98, 355], но и является химически активным компонентом в процессах восстановления. Иногда в качестве газа-носителя или разбавителя применяют аргон, гелий, азот, углекислый газ и другие соединения. Кроме того, для получения окислов, карбидов, нитридов, используют такие соединения, как углекислый газ, метан, аммиак и др. Все газы, используемые в процессах осаждения, должны быть тщательно очищены от неконтролируемых примесей. Именно наличие в рабочей смеси неконтролируемых примесей, особенно воды и кислорода, часто является причиной невоспроизводимости многих свойств покрытий. Наиболее вредными примесями в газах-носителях являются кислород, углекислый газ, окись углерода и вода. Очистку газов от механических примесей осуществляют путем пропускания его через стеклянную вату и капроновую ткань [3].

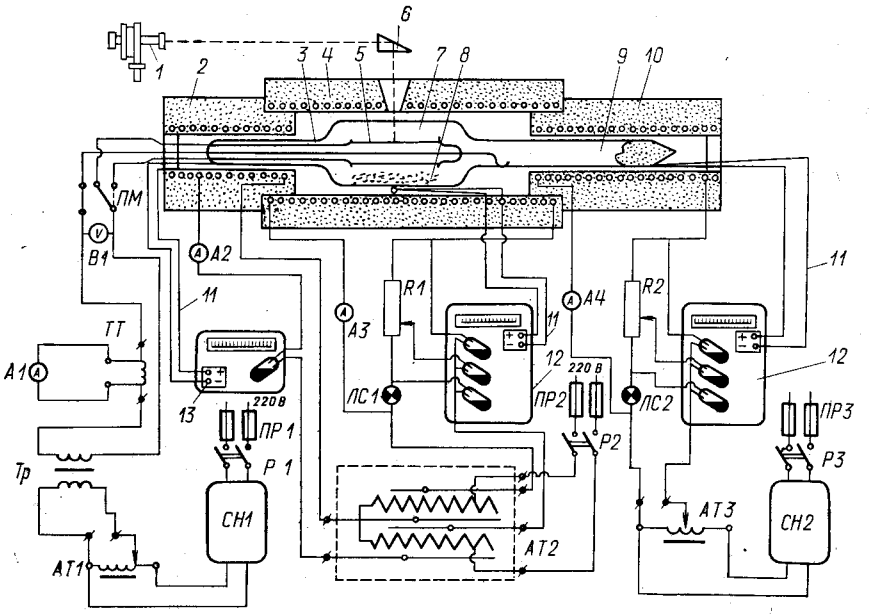


Рис. 3.9. Схема установки [77] для исследования процесса термической диссоциации хлоридов:

1 — пирометр; *2* — печь для обогрева колпачка; *3* — колпачок колбы с токовводами; *4* — печь для обогрева колбы; *5* — нити; *6* — призма; *7* — колба; *8* — исходный металл; *9* — отросток колбы; *10* — печь для обогрева отростка; *11* — термопара; *12, 13* — электронный регулятор температур.

При работе с галогенидами присутствие кислорода в газе-носителе приводит к образованию нелетучих или слаболетучих оксигалогенидов, которые, образуя пленку на поверхности галогенида, препятствуют его испарению, а наличие паров воды приводит к гидролизу металлсодержащего соединения, вследствие чего резко снижается скорость осаждения металла.

При осаждении металлов на легкоокисляющиеся подложки, например на Nb, Ta, Ti, Zr и другие, наличие кислорода и паров воды в газе-носителе препятствует созданию хорошего сцепления между основой и осаждаемым слоем. Присутствие CO_2 и CO в реакционной камере приводит к загрязнению осадка углеродом и кислородом. Проблема тонкой очистки газов в металлургических процессах, а также в полупроводниковой техноло-

гии достаточно полно освещена в литературе. Так как в процессах термического разложения и водородного восстановления металлсодержащих соединений в основном применяют водород, аргон, гелий и углекислый газ, ниже приводится лишь краткое описание способов очистки этих газов от кислорода, окиси и двуокиси углерода и водяных паров.

Очистка газов от кислорода

Одним из наиболее распространенных способов очистки газа от кислорода является пропускание его над поверхностью нагретой меди. Этот метод прост, дешев, не требует высокой температуры и безопасен в работе. Большинство исследователей, получающих материалы кристаллизацией из газовой фазы, применяют именно этот способ, используя медь в виде стружки или опилок; рабочая температура при этом должна быть 600—700° С.

Известно [57], что активированная медь обладает большей адсорбционной способностью, чем медная стружка или опилки, поэтому рабочая температура может быть снижена до 450° С. Очистка с помощью активированной меди дает возможность снизить содержание кислорода в газе до 10^{-3}—10^{-4}% при исходном количестве его от 0,2 до 10%. Скорость пропускания газа может изменяться от 10 до 1200 *л/ч* при постоянной степени очистки. Рецепты приготовления препаратов из активированной меди для очистки газов от кислорода описаны в работе [57].

Очистка газов щелочными и щелочноземельными металлами (K, Na, Mg) дает возможность снизить содержание кислорода до 10^{-5}%. Иногда для очистки газов применяют порошкообразный Ti, Zr, La, нитрид урана и даже уран. Очень эффективны при очистке газов никелевые, платиновые и палладиевые катализаторы. Широко применяют хром-никелевый катализатор, выпускаемый промышленностью, который сравнительно прост в эксплуатации. При очистке небольших количеств водорода от кислорода возможно применение платинированного и палладированного асбеста, который дает возможность снизить содержание кислорода до 10^{-8}%. Водород очищается и в результате диффузии через палладиево-серебряный сплав [261]. Наиболее высокую степень очистки газов получают при адсорбционном методе, в этом случае содержание примесей после очистки составляет менее 10^{-8}%. Преимуществом этого метода является также то, что очистка производится сразу от всех примесей и возможна очистка больших количеств газа. В качестве адсорбента наиболее часто применяют активированный уголь.

Авторы работы [49] применили цеолиты для очистки газов от посторонних примесей. Так, водород очищался от кислорода путем перевода его в воду на катализаторе с дальнейшим поглощением ее цеолитом Na A, а от азота — с помощью цеолита Na X. В работе [192] описана очистка водорода от кислорода пропусканием его через магниевую стружку, нагретую до 650° С.

Очистка газов от окиси и двуокиси углерода

При очистке газов от углекислого газа хорошие результаты дает применение едкого кали, едкого натра и натронного асбеста. Двуокись углерода хорошо поглощается калиевой солью монометиламинопропионовой кислоты.

Для поглощения окиси углерода применяют аммиачный раствор хлористой меди и взвесь сульфата закиси меди с β-нафтолом в серной кислоте. Способы приготовления натронного асбеста и взвеси сульфата закиси меди с β-нафтолом в серной кислоте описаны в работе [57]. Очень часто при очистке газов применяют несколько способов одновременно. При этом существуют уже разработанные схемы, включающие ряд последовательных этапов очистки. При выборе схемы обычно следует исходить из необходимой степени очистки, производительности установки, используемого газа-носителя, простоты обслуживания.

Так, для очистки малых количеств водорода авторы работы [57] предлагают следующие последовательные ступени очистки:

1) нагрев газа в электропечи до температуры 800° С для разложения легколетучих металлсодержащих соединений;

2) пропускание через раствор перманганата калия — для окисления окиси углерода;

3) пропускание через раствор хлорной ртути улавливания сероводорода;

4) пропускание через раствор щелочи — для улавливания двуокиси углерода;

5) пропускание через платинированный или палладированный асбест — для связывания кислорода и через осушительную колонку с серной кислотой и пятиокисью фосфора.

Для получения больших количеств водорода его целесообразно очищать активированным углем при температуре жидкого азота. При значительных количествах кислорода (1—3%) в газе необходима его предварительная очистка каталитическим гидрированием с помощью хромоникелевого или палладиевого катализатора [57]. Очистку гелия, аргона и двуокиси углерода от кислорода производят таким же способом.

Наиболее простой и надежной схемой очистки газов в больших количествах при кристаллизации металлов из газовой фазы является первоначальная очистка с помощью нагретой медной стружки и последующая очистка активированным углем при температуре жидкого азота. Схемы очистки гелия, аргона, двуокиси углерода от различных примесей описаны в работе [57].

Очистка газов от водяных паров

Для осушки газов наибольшее распространение получил способ барботирования через H_2SO_4 и пропускания через NaOH и P_2O_5. Основным требованием, предъявляемым к осушителям, является их инертность по отношению к осушаемым газам. В лабораторной практике широко применяют абсорбционные ловушки, охлаждаемые жидким азотом.

Таким способом может быть достигнута очень высокая (до 10^{-23} $г/м^3$) степень очистки газов, конденсируемых ниже точки кипения азота (H_2, Ar, He), от водяных паров. При осушке легкоконденсируемых газов (метан, аммиак, окись и двуокись углерода) такой способ очистки малоэффективен. В этом случае обычно используют охлаждение до более высокой температуры (выше точки кипения соответствующего газа), хотя степень очистки при этом не столь высока. В качестве охлаждающего агента чаще всего применяют смесь жидкого азота с ацетоном. Для осушки окиси и двуокиси углерода возможно также применение фреоновых вымораживающих ловушек. Такие ловушки, изготовляемые в виде цилиндра со змеевиком, по которому пропускается фреон, просты, надежны в эксплуатации и достаточно эффективны. Для этих целей могут быть также использованы промышленные холодильные агрегаты типа ФАК-1 и др. Эффективность различных осушителей приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Эффективность различных осушителей [57]

Вещество осушителя или способ осушения	Содержание водяного пара при 25° С, $г/м^3$	Вещество осушителя или способ осушения	Содержание водяного пара при 25° С, $г/м^3$
Охлаждение до —194° С жидким азотом	$1{,}6 \cdot 10^{-23}$	Охлаждение до —72° С	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
		Охлаждение до —21° С	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$
P_2O_5	$2 \cdot 10^{-5}$	$CaBr_2$	0,14
$Mg(ClO_4)_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	NaOH (плавленный)	0,16
BaO	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$	CaO	0,2
Al_2O_3	$1 \cdot 10^{-3}$	H_2SO_4 (80%)	0,3
KOH (плавленный)	$2 \cdot 10^{-3}$	$CaCl_2$ (плавленный)	0,36
$Mg(CO_4)_2 \cdot H_2O$	$2 \cdot 10^{-3}$	$ZnCl_2$	0,8
H_2SO_4 (95%)	$3 \cdot 10^{-3}$	$ZnBr_2$	1,1
$CaSO_4$	$4 \cdot 10^{-3}$	$CuSO_4$	1,4
Силикагель	$6 \cdot 10^{-3}$	$CaCl_2$ (гранулированный)	1,5
MgO	$8 \cdot 10^{-3}$		

Дистилляция

Большое внимание должно быть уделено очистке исходных металлсодержащих соединений от различных летучих примесей. Во многих работах [143, 336] показано, что применение очищенных реагентов позволяет существенно снизить содержание примесей в осаждаемом металле. В работе [131] на основании термодинамических расчетов делается вывод о необходимости тщательной очистки исходных веществ для получения карбида кремния высокой чистоты.

Для отделения от металлсодержащего соединения сопутствующих примесей используют дистилляцию. В случае значительного различия относительной летучести основного металлсодержащего соединения и примесей успешно применяется простая перегонка или сублимация. В противном случае для отделения примесей от основного соединения используют ректификацию. Так, для очистки $TaCl_5$ и $NbCl_5$ от примесей Нисельсон [143] применил способ ректификации на тарельчато-ситчатой колонке, имеющей 25 тарелок. Примерный состав исходной смеси металлов в весовых процентах: 94% Ta; .5% Nb; 0,56% Ti; 0,21% Fe; 0,036% W и 0,025% Mo. После ректификации был получен тантал, содержащий 0,02% Nb; 0,006% Ti; ~0,001—0,008% Fe и 0,0005% Mo. При очистке $NbCl_5$ содержание компонентов в исходном материале следующее: 80,2% Nb; 12,3% Ta; 0,3% Ti; 7,2% Fe и 0,22% W. После ректификации был получен $NbCl_5$ с содержанием 0,008% Ta; 0,005% Ti; ~0,001% Fe и 0,002% W. Металлсодержащие соединения высокой чистоты следует хранить в вакуумированных стеклянных ампулах или специальных контейнерах.

На любых установках, особенно на стеклянных и комбинированных, перед системой очистки необходимо ставить предохранительные клапаны избыточного давления. Обычно для этих целей используют ртутные клапаны [98].

Таким образом, существует много способов очистки и осушки газов-носителей и в зависимости от поставленной задачи и возможностей выбирается тот или иной из них.

Наибольшее распространение получил способ осушки водорода с применением P_2O_5, NaOH и H_2SO_4 и силикагеля, а для очистки его — использование нагретой медной стружки и титановой губки [98, 261].

При очистке водорода, азота, окиси углерода, инертных газов от влаги и кислорода достаточно эффективно действует последовательная очистки с помощью медной стружки при температуре 550—600° С и активированного угля при температуре жидкого азота.

СИСТЕМА КОНДЕНСИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Выходящая из реактора смесь продуктов разложения, обычно содержащая субгалогениды, HCl, HF и другие вещества, является очень агрессивной и весьма токсичной. Утечка этих веществ в атмосферу недопустима, а проникновение смеси в ва-

куумные насосы может резко снизить скорость откачки и уменьшить продолжительность работы насосов. Очистка установки от продуктов реакции и непрореагировавших исходных веществ, предотвращение попадания их, в особенности хлоридов и фторидов, в вакуумные насосы и в атмосферу является довольно сложной проблемой.

Иногда процесс может сопровождаться протеканием реакций в газовой фазе с образованием мелкокристаллических частиц. Для предотвращения попадания их в откачивающую систему часто используют механические ловушки. При получении тугоплавких металлов из карбонилов можно ограничиться применением механических и термических ловушек или механических и вымораживающих азотных ловушек. При работе с галогенидами металлов для улавливания газообразных HCl, HF, HBr и субгалогенидов более эффективны щелочные ловушки (которые изготовляют по типу ректификационных колонок, если нежелательно высокое противодавление в системе) или барботирование продуктов реакции через жидкие щелочи (когда некоторое противодавление в системе допустимо). На установках, работающих при атмосферном давлении, газовую смесь продуктов реакции (в основном водород и его галогениды) обычно пропускают через противоточный водяной газоочиститель, после чего излишек водорода на выходе сжигают.

Последовательно с щелочными ловушками желательно применять комбинированные азото-механические. Если применяются небольшие количества продуктов и не предусмотрено повторное циркуляционное их использование, кроме щелочных и азото-механических целесообразно использовать термические ловушки типа высокотемпературных печей, в которых происходит полное разложение непрореагировавших продуктов. Печи могут быть помещены перед механической ловушкой или непосредственно перед вакуумным насосом, что позволяет значительно увеличить продолжительность эксплуатации насосов. Хорошие результаты дает применение азотных ловушек. В некоторых случаях в качестве хладагента используют смесь ацетона со льдом. Иногда для эффективного вымораживания продуктов реакции применяют несколько ловушек. Так, в работе [336] при исследовании получения тугоплавких металлов из металлорганических соединений использовали две ловушки. Первая охлаждалась ацетоном со льдом, а вторая — жидким азотом.

Механические и термические ловушки дают хорошие результаты при работе с карбонилами, щелочные ловушки рекомендуются для очистки галогенидов, а азотные ловушки достаточно эффективны при работе с любыми металлсодержащими соединениями.

Хлориды и фториды тугоплавких металлов интенсивно взаимодействуют с вакуумным маслом, поэтому для уменьшения насыщения масла галогенидами желательно применять форвакуумные насосы с газобалластными устройствами, например типа ВН-2МГ. Как сообщают Хистэнд и Лейттен [213], наиболее стойким к дейтсвию галогенидов является специальное вакуумное масло (Code AX). По данным этих авторов, срок службы насосов может быть существенно увеличен, если производить периодическое промывание их эмульсией, содержащей 30% этилового спирта, насыщенного едким натром, и 70% вакуумного масла. Применение системы конденсаторов позволяет длительное время эксплуатировать установку в условиях воздействия агрессивной газовой среды.

НАГРЕВ ОБРАЗЦОВ

В процессах осаждения из газовой фазы применяют в основном три способа нагрева образцов: индукционный, прямым пропусканием тока и с помощью инфракрасного излучения. Сравнительно недавно начал применяться способ нагрева подложки тлеющим разрядом [7, 170], который позволяет производить быстрый и равномерный нагрев образцов, при этом значительно увеличивается скорость осаждения по сравнению с другими способами нагрева (см. гл. 4). Очень важно обеспечить равномерный нагрев детали и предотвратить появление значительных градиентов температуры. В тех случаях когда это возможно (для нагрева образцов из стали, ниобия, графита и других токопроводящих материалов), применяют высокочастотный нагрев, который обладает многими преимуществами по сравнению с другими способами, такими, как высокая скорость нагрева и возможность локального нагрева образца. Нагревательные элементы располагают вне реакционной камеры, что упрощает ее конструкцию. Способ очень удобен, если необходимо нагревать протяженные изделия или детали больших размеров. При осаждении покрытий на изделия большой длины обычно применяют протяжку их через зону нагрева, куда одновременно подают металлсодержащее соединение и водород. Очень часто при индукционном способе нагрева для создания равномерного температурного поля, а также при необходимости нагреть непроводящие материалы токами высокой частоты нагревают не сам образец, а окружающий его нагреватель из графита или другого проводящего материала, который излучением нагревает покрываемую поверхность.

Для процессов осаждения из газовой фазы применяют ламповые и механические высокочастотные генераторы [225, 310]. Большинство ламповых генераторов, применяемых для таких процессов, работает на частоте 450 *кгц* [125]. Мотор-генераторы для этих целей обычно используют с частотой до 10 *кгц*.

Оригинальную разновидность метода радиационного нагрева применили авторы работы [350] при осаждении карбида крем-

ния из метилтрихлорсилана в потоке водорода. Образец располагали внутри цилиндра из пористого графита, который нагревали в высокотемпературной печи. Через поры графита продували инертный газ (аргон), чтобы не допустить образования осадка на графитовом цилиндре. Авторам удалось предотвратить осаждение слоя на графитовом цилиндре, несмотря на то что температура его была на несколько сот градусов выше, чем температура подложки.

В последнее время все большее применение находит метод радиационного нагрева подложки, который достаточно прост, универсален и дает возможность наносить покрытия на различные подложки, включая и не проводящие ток.

Одновременно покрытия можно получить на изделиях даже сложной формы. В работе [350] описывается применение метода радиационного нагрева при осаждении карбида кремния на кварцевых нитях небольшого диаметра из смеси CH_3SiCl_3 и H_2. Источником нагрева в этом случае служила двойная эллиптическая зеркальная печь, заключенная в кварцевую оболочку, питаемая лампой с вольфрамовой нитью. Алюминиевые зеркала, фокусирующие энергию излучения, охлаждались водой. При расположении подложки в фокусе одного из зеркал происходит нагрев до температуры, определяемой мощностью лампы. При мощности от 4,8 до 5 *квт* температура цилиндрической непрозрачной подложки диаметром 125 *мкм* может достигать 1300—1400° С, а температура стенок реактора остается ниже 600° С. Для увеличения коэффициента поглощения лучистой энергии авторы применили тонкие покрытия из углерода, осаждавшиеся из ацетиленового пламени на поверхности подложки. Этим удалось повысить температуру подложки на 200°, и скорость осаждения карбида кремния увеличилась в 10 раз. Применение угольных покрытий обусловлено легкостью их нанесения и значительным увеличением поглощательной способности подложек.

Металлические образцы в виде проволоки, ленты, трубки и т. д. обычно нагревают прямым пропусканием тока от понижающего трансформатора. В установках такого типа применяют медные водоохлаждаемые токовводы, позволяющие пропускать большие токи. Электрический контакт с проволокой при омическом нагреве можно осуществлять с помощью графитовых пробок с небольшими отверстиями в центре, через которые протягивают покрываемую проволоку, а также специального ролика или щетки. В качестве нагревателя иногда используют трубки различных диаметров. Так, в работе [285] нагревательным элементом служила трубка из сплава Pt — 40% Rh, нагреваемая прямым пропусканием тока. При осаждении покрытий на керамические подложки применяют косвенный нагрев. Конструкции нагревателей для этого случая могут быть самыми различными в зависимости от геометрии покрываемого изделия.

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС

Процессы осаждения из газовой фазы (особенно водородное восстановление галогенидов) имеют большое число параметров, оказывающих влияние на характеристики получаемых покрытий. Отсутствие контроля за каким-либо из параметров часто является причиной невоспроизводимости свойств покрытий. Полный контроль за всеми параметрами дает возможность получать покрытия с комплексом заданных свойств.

Наиболее важными параметрами, подлежащими измерению при получении покрытий кристаллизацией из газовой фазы, является температура подложки, температура испарения металлсодержащего соединения, скорость газового потока, общее давление в реакционной камере и скорость откачки. Измерение высокой температуры целесообразно проводить пирометром [10, 165], для чего в камере предусматривают окна, обычно из молибденового стекла, которые закрываются шторками для защиты от нагрева излучением. В случае пирометрического измерения температуры необходима систематическая тщательная корректировка пирометра и точный учет поправки на поглощение излучения стеклами, которые могут покрываться тонкой пленкой в процессе осаждения и существенно искажать результаты.

В области средней температуры (до 1000° С) измерения проводят с помощью термопар. Так как термопары работают в очень агрессивной среде, их показания могут изменяться со временем в процессе осаждения покрытия. Поэтому желательно изолировать термопары от воздействия среды. Установлено [10], что начало осаждения металла на поверхности подложки сопровождается значительным повышением температуры. Поэтому следует обращать особое внимание на изменение температуры в начальный момент впуска металлсодержащего соединения в реакционную камеру.

Для измерения скорости газовых потоков пользуются реометрами. Общее давление в реакционной камере измеряют с помощью манометров, мановакуумметров или вакуумметров [98].

При измерении скорости потоков высокоактивных газов часто применяют приборы, изготовленные из специальных материалов. Так, Дискинд [62] указывает, что расходомер для измерения скорости потока WF_6 был изготовлен им из специальной пластмассы (фторированный углеводородный пластик). В работе [285] применяли измеритель скорости потока WF_6 из боросиликатного стекла.

В работе [177] при исследовании процесса разложения гексакарбонила молибдена для определения содержания окиси углерода в реакционной камере использовали манометр Мак-Леода, который может применяться для анализа и некоторых других газовых компонентов в реакционной камере. Наиболее полную информацию о составе газовой фазы может дать лишь

проведение масс-спектрометрических исследований газофазных процессов. Поэтому при исследовании механизма процесса термической диссоциации карбонилов и водородного восстановления хлоридов тугоплавких металлов желательно оборудовать установки масс-спектрометрами. Для этих целей можно использовать омегатроны, а также масс-спектрометры типа МХ. Данных о систематических исследованиях механизма диссоциации металлсодержащих соединений с использованием масс-спектрометров в настоящее время еще очень мало [102, 158].

Механизмы реакций термического разложения и водородного восстановления легколетучих металлсодержащих соединений остаются пока еще во многом неясными. Проведение масс-спектрометрических исследований, несомненно, позволит глубже понять механизмы этих сложных и интересных процессов.

Приведенные выше результаты показывают, что нет и, вероятно, не может быть универсальных установок для исследования процессов осаждения из газовой фазы. Выбирать конструкцию установки, способ нагрева и т. д. следует в зависимости от поставленной задачи и возможностей. Опыт показывает, что при пониженном давлении (как и при атмосферном) целесообразно использовать металлические установки; при работе с галогенидами металлов необходимы установки из нержавеющей стали, а при работе с карбонилами установку можно изготовить из обычной стали или железа. Для получения высокого коэффициента использования металлсодержащих соединений трубопроводы и реакционную камеру следует термостатировать. Для этой цели можно с успехом использовать термостаты типа ТС-16, ТС-24, заполненные маслом марки «Вапор».

Глава 4

КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ

Одной из наиболее важных характеристик процесса получения металлических покрытий методом кристаллизации из газовой фазы является скорость осаждения, определяющая экономичность метода. Кроме того, от скорости осаждения может зависеть качество полученного металла. Возможность достижения высоких скоростей осаждения при хорошем качестве металла открывает перспективу промышленного использования этого процесса.

Параметрами, влияющими на скорость осаждения металла, являются температура подложки, концентрация металлсодержащего соединения в реакционной камере, скорость потока газа-носителя и его характеристики, а в случае работы при пониженном давлении и скорость откачки. Скорость осаждения можно значительно изменять с помощью различных физических или химических методов. Так, например, большое влияние на скорость осаждения и свойства полученного материала оказывают постоянное электрическое и высокочастотное поля.

К сожалению, опубликованные экспериментальные данные о скоростях осаждения в процессе кристаллизации из газовой фазы сильно различаются между собой, что препятствует их сопоставлению и анализу. При решении конкретной задачи исследователи обычно экспериментально подбирают условия осаждения, которые могут сильно зависеть от конструкции установки. В настоящее время имеется несколько модельных представлений процесса осаждения из газовой фазы, учитывающих влияние температуры, скорости потока металлсодержащего соединения (осаждение при давлении выше атмосферного), его концентрации и скорости откачки (при проведении процесса при пониженном давлении). Однако учесть геометрические факторы установки в настоящее время пока не представляется возможным.

Рассматривая вопрос о скорости осаждения тугоплавких металлов из газовой фазы, необходимо всегда помнить, что численные значения скоростей осаждения, приводимые различными авторами, находятся в непосредственной связи с особенностями конструкций установок и выбранными режимами.

Разложение карбонила молибдена

Первые систематические исследования кинетики процесса термического разложения карбонилов вольфрама и молибдена проведены Лендером и Джермером [304]. При изучении влияния условий осаждения металла на скорость роста слоя авторы значительное внимание уделили рассмотрению скорости откачки и парциального давления окиси углерода и углекислого газа в системе.

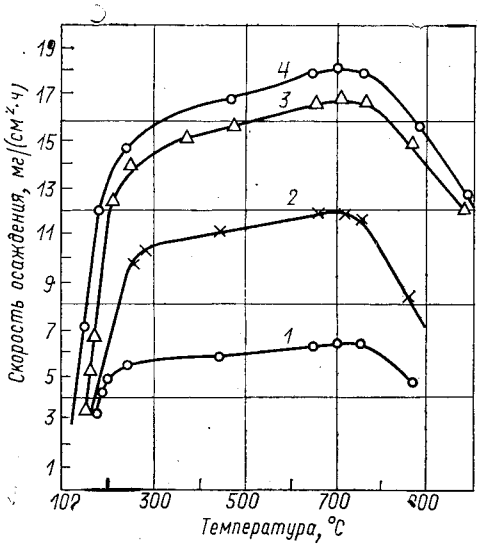


Рис. 4.1. Температурная зависимость скорости гетерогенного разложения гексакарбонила молибдена при массовых потоках карбонила, *моль/ч*:
1 — 0,56 · 10⁻²; *2* — 1,0 · 10⁻²; *3* — 1,8 · 10⁻²; *4* — 1,9 · 10⁻².

Влияние температуры на скорость роста молибденового слоя при пиролизе $Mo(CO)_6$ впервые систематически изучалось Розеном [177], который провел эксперименты в интервале температур 150—1000° С. Зависимость скорости осаждения молибдена от температуры подложки, полученная автором для различных массовых потоков карбонила, представлена на рис. 4.1. В этом процессе началом гетерогенной реакции считают момент появления металлического осадка молибдена при 150—160° С. С повышением температуры до 250° С наблюдается быстрое возрастание скорости осаждения. Температурный интервал 150—250° С является областью химического процесса. В интервале от 250—300° до 700—750° С находится диффузионная область. Переход от химической области к диффузионной происходит при 250—300° С. При температуре 750—780° С наблюдается максимальная скорость роста слоя, которая при дальнейшем увеличении температуры уменьшается, вследствие того что начинается разложение карбонила молибдена в газовой фазе. При этом на стенках реакционной камеры осаждается мелкий порошок, который, по данным Лендера [304], состоит из карбида молибдена (Mo_2C). По данным Розена [177], осадок, образующийся при гомогенной реакции, представляет собой смесь порошков молибдена и углерода. Розен отмечает, что температура максимальной скорости роста в исследованном им интервале не зависит от давления водорода и массового потока карбонила. Коэффициент использования карбонила и температура максимальной скорости роста слоя определяется геометрией установки, поэтому и температурные максимумы скорости осаждения при работе на различных установках могут несколько различаться.

С увеличением массового потока карбонила скорость осаждения возрастает. При малых скоростях испарения она прямо пропорциональна массовому потоку карбонила молибдена. Увеличение скорости потока газа-носителя водорода приводит к увеличению массового потока карбонила (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Влияние давления на скорость потока водорода и карбонила молибдена [177]

P_{H_2}, *мм рт. ст.*	V_{H_2}, *моль/ч*	$V_{карб}$, *моль/ч*	$\frac{V_{H_2}}{V_{карб}}$	P_{H_2}, *мм рт. ст.*	V_{H_2}, *моль/ч*	$V_{карб}$, *моль/ч*	$\frac{V_{H_2}}{V_{карб}}$
0,02	0,04	0,0056	7,1	0,2	0,395	0,018	21,9
0,1	0,198	0,01	19,8	0,265	0,525	0,019	27,6

Исследования показывают, что увеличение давления водорода в системе более 0,27 *мм рт. ст.* и уменьшение температуры испарителя ниже 22° С нецелесообразно, так как при этом скорость осаждения молибдена становится очень малой.

В работе [181] исследовалось влияние газа-носителя на скорость осаждения молибдена. В качестве газа-носителя использовали водород, углекислый газ и их смесь. Наибольшая скорость осаждения была получена для водорода, наименьшая — для углекислого газа.

Работы [177, 304] посвящены выяснению роли таких параметров процесса термической диссоциации гексакарбонила молибдена, как температура подложки, общее давление в реакционной камере, давление паров металлсодержащего соединения и скорость потока водорода. Некоторые авторы [53, 138, 363] указывают также, что важным параметром в процессах осаждения из газовой фазы с участием химической реакции является электростатическое поле. С целью определить влияние электростатического поля на качество образующихся слоев авторы работы [53] провели следующий эксперимент. По оси металлической трубки, на внутреннюю поверхность которой проводилось осаждение из газовой фазы, натянули металлическую проволоку. Трубку нагревали пропусканием электрического тока, и между трубкой и проволокой устанавливалась разность потенциалов, которая зависела от расхода металлсодержащего соединения, температуры трубки и от других факторов.

Оказалось, что качество покрытия зависит от величины и знака приложенного потенциала. Покрытия лучшего качества получались в том случае, если отрицательный потенциал был приложен к трубке. Худшие свойства проявляли осадки, полученные при положительном потенциале. Покрытия, полученные в отсутствие электрического поля, занимали промежуточное положение по качеству. Исследования показали, что в газовой фазе происходит ионизация молекул металлсодержащего соединения, вследствие чего становится возможным управление многими свойствами этих покрытий.

В работе [138] исследовалось влияние электростатического поля на процесс термического разложения карбонила молибдена. Эксперименты проводились в обычной установке, используемой для получения покрытий из карбонилов тугоплавких металлов [177]. Электростатическое поле 100—800 *в* было приложено между поверхностью осаждения и стенками цилиндрической реакционной камеры ($r=15$ *см*). Общее давление в реакционной камере в процессе осаждения поддерживалось равным $(4\div5)\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.* Скорость роста слоя молибдена на ниобиевой проволоке определялась металлографически и взвешиванием. Из экспериментальных результатов (табл. 4.2) следует,

Таблица 4.2

Скорость осаждения молибдена в зависимости от параметров процесса (общее давление $5\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.*, время осаждения 10 *мин*)

Температура, °С	Потенциал, *в*	Скорость осаждения, *мг/(см²·сек)*	Температура, °С	Потенциал, *в*	Скорость осаждения, *мг/(см²·сек)*
600	—400	7,7	1000	—400	25,0
	—600	10,8		0	13,5
	+500	7,8		500	8,4
800	—600	20,9	1200	—400	7,7
	0	11,6		—600	10,2
	+500	10,5		0	9,9
900	—400	30,9		+400	7,4
	0	17,5	900*	—400	49,3
	+400	8,1		0	30,7

* Общее давление $8\cdot10^{-2}$ *мм рт. ст.*

что приложенный к покрываемой поверхности отрицательный потенциал увеличивает скорость осаждения молибдена при всех исследованных значениях температуры, а положительный — несколько снижает.

В работе [140] исследовалось влияние высокочастотного и электростатического полей. Показано, что одновременное наложение высокочастотного и электростатического полей приводит к увеличению скорости осаждения молибдена на катоде в области температур 20—400° С. Описание этих исследований приведено в гл. 5.

Результаты исследований [138, 140] позволяют заключить, что при термическом разложении $Mo(CO)_6$ на нагретой поверхности имеет место ионизация молекул карбонила в газовой фазе. Разность потенциалов между покрываемой поверхностью и нейтральным электродом в отсутствие внешнего электростатического поля оказалась равной нескольким милливольтам. (Эта величина в значительной мере зависит от общего давления в реакционной камере, концентрации паров карбонила и от других параметров.) При проведении процесса разложения на поверхности тонкой проволоки, коаксиально расположенной внутри цилиндрической камеры, при больших концентрациях паров карбонила в слое газа, прилегающем к поверхности проволоки, наблюдалось свечение желтовато-зеленого цвета, подобное самостоятельному коронному разряду. Это позволило предположить, что в газовой фазе при термическом разложении карбонильных соединений существуют заряженные частицы. Изучение реального состава газовой фазы в процессах термического разложения карбонилов молибдена и вольфрама проведено авторами работы [102], использовавшими для этой цели масс-спектрометрический метод.

Имеется много данных, косвенно свидетельствующих о том, что и при термическом разложении гексакарбонилов молибдена реакция идет ступенчато с образованием промежуточных продуктов, оказывающих существенное влияние на свойства формирующегося металла [138, 140]. В работе [158] представлены результаты масс-спектрометрических исследований процессов термического разложения гексакарбонилов молибдена, подтверждающие существование промежуточных продуктов этих соединений. Исследование проведено на масс-спектрометре МХ-1303 с модифицированной системой напуска, которая позволяла проводить процесс термического разложения предварительно подвергнутых многократной вакуумной дистилляции карбонилов на нагретой молибденовой подложке при подаче газообразных продуктов в ионизационную камеру источника через отверстие в диафрагме. Масс-спектры гексакарбонилов молибдена при 22° С приведены в гл. 5.

Изучение масс-спектров этих соединений при различных температурах подложки (22—1200° С) показывает, что по мере повышения температуры подложки абсолютная интенсивность металлсодержащих ионов уменьшается, что свидетельствует о протекании процессов термического разложения карбонила на подложке. Температурные зависимости относительных интенсивностей осколочных ионов, которые образуются при ионизации продуктов термического разложения карбонила молибдена, приведены на рис. 4.2. Определенная в этих экспериментах температура начала заметного разложения карбонилов молибдена

(125° С) согласуется как с кинетическими [177, 256], так и с масс-спектрометрическими данными [361].

При температуре подложки от 20 до 125° С, когда реакция термического разложения практически не происходит, относительная интенсивность осколочных ионов не меняется (см. рис. 4.2). С повышением температуры подложки относительные

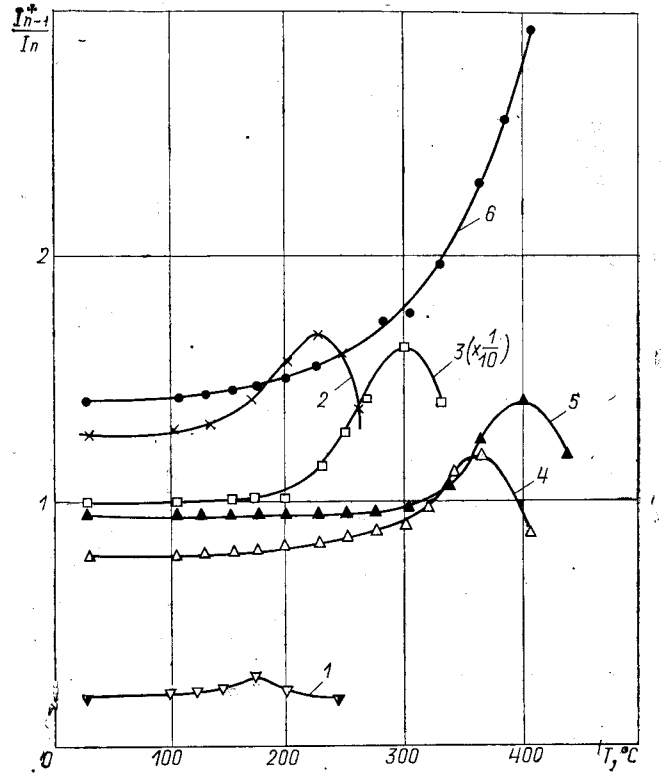


Рис. 4.2. Температурная зависимость отношения молекулярных и осколочных ионов I_{n-1}^{+}/I_n гексакарбонила молибдена при различных значениях n:
1—6; *2*—5; *3*—4; *4*—3; *5*—2; *6*—1.

интенсивности молекулярных и осколочных ионов увеличиваются, достигая максимума, положение которого смещается в сторону более высокой температуры с уменьшением n, т. е. по мере отрыва все большего числа СО-групп.

Тот факт, что относительные интенсивности ионных токов существенно зависят от температуры подложки, показывает, что в процессе пиролиза происходят значительные изменения в составе газовой фазы либо из-за термической активации молекул карбонила, либо из-за наличия промежуточных продуктов

пиролиза. Контрольные эксперименты с подачей предварительно нагретых паров карбонила, имеющих температуру 50, 75 и 100° С, в область подложки, нагретой до той же температуры, показали, что термическая активация не приводит к существенному изменению относительной интенсивности ионов. Следовательно, эти изменения в основном обусловлены появлением в газовой фазе промежуточных продуктов пиролиза, десорбирующих с подложки. Наблюдаемое смещение максимума I_{n-1}/I_n (см. рис. 4.2) связано со ступенчатым характером реакций пиролиза.

Таким образом, эксперименты показывают, что реакция пиролиза карбонила молибдена протекает ступенчато в основном из-за отрыва СО-групп и образования промежуточных продуктов типа $Me(CO)_n$ ($n=1, 2, \ldots, 6$). Роль промежуточных продуктов пиролиза велика не только при относительно низкой температуре, в области которой самым медленным процессом является химический, но и в диффузионной области, так как неполная десорбция этих продуктов из растущего слоя может оказать существенное влияние на свойства формируемого металла.

Исследования в этом направлении только начинаются. Применение масс-спектрометрического и других методов к изучению влияния реального состава газовой фазы на свойства металлических осадков позволит глубже понять механизм реакций пиролиза и выбрать оптимальный режим получения металлов с требуемыми свойствами.

Разложение карбонила вольфрама

Зависимость скорости осаждения вольфрама от температуры при гетерогенном процессе разложения $W(CO)_6$ исследована в работе [180] в интервале температур 250—750° С при общем давлении в реакционной камере 1,34 *кгс/мм²*. Для увеличения массового потока карбонила в качестве газа-носителя был использован водород.

Заметное осаждение металла на поверхности в этих условиях наблюдается при 300° С. Область, где лимитирующим звеном всего процесса осаждения является химическая реакция (см. гл. 2) находится в интервале температур 320—700° С. Удельная энергия активации этого процесса равна $(5{,}15\pm0{,}63)\times$ $\times10^4$ *дж/моль*. Начиная с 700° С и выше лежит область, где определяющим скорость процессом является диффузия паров карбонила. Ход температурной зависимости разложения $W(CO)_6$ такой же, как и для процесса разложения $Mo(CO)_6$, с тем отличием, что вся кривая сдвигается в область более высокой температуры.

В работе [361] при масс-спектрометрическом исследовании термического разложения карбонила вольфрама установлено,

что в начальный момент скорость осаждения невелика, а затем, после того как слой достигает некоторой величины, она возрастает и остается постоянной в течение всего процесса осаждения. Авторы объясняют это каталитической активностью слоя.

Процессы термического разложения $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$ идентичны, поэтому лишь незначительное число работ посвящено изучению разложения $W(CO)_6$, и та область температуры, в которой фактором, определяющим скорость осаждения, является диффузия, подробно не изучена.

Разложение карбонила рения

Зависимость скорости осаждения рения при термическом разложении карбонила рения от общего давления в реакционной камере и молярной доли карбонила исследовал Гинзбург [44]. Скорость роста слоя металлического рения возрастает с увеличением молярной доли карбонила рения и с уменьшением общего давления в реакционной камере. Автор высказывает предположение, что влияние общего давления в реакционной камере на скорость осаждения рения объясняется изменением механизма процесса пиролиза, так как с уменьшением остаточного давления скорость роста кристаллов должна возрастать. Максимальная скорость осаждения, полученная при температуре 500—600° С и общем давлении в камере 10 *мм рт. ст.*, составляла 23 *мкм/ч*.

ВОДОРОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ (Mo, W, Ta, Nb)

По кинетике водородного восстановления хлоридов тугоплавких металлов имеется значительно большее число публикаций, чем по термическому разложению карбонилов. Это объясняется тем, что хлориды тугоплавких металлов были получены более ста лет назад и свойства их изучены достаточно хорошо.

При рассмотрении кинетики процесса водородного восстановления хлоридов и описании зависимости скорости осаждения металлов от температуры подложки, соотношения водорода и металлсодержащего соединения, скорости потока и других параметров процесса не имеет смысла анализировать все работы, посвященные этому вопросу. Более целесообразно, используя данные наиболее характерных экспериментов, сформулировать общие закономерности процесса и их трактовку на основе существующих теорий. При этом следует учитывать, что так называемые оптимальные условия процесса, установленные различными исследователями, являются относительными, справедливыми лишь для определенного вида установок. В настоящее время имеются только отдельные работы, в которых делаются

попытки с единой точки зрения разобрать этот сложный и многообразный процесс и установить физико-химические критерии его оценки. Количественных оценок возможности получения максимальной скорости осаждения металла из газовой фазы, вообще, и при водородном восстановлении хлоридов тугоплавких металлов, в частности, пока не существует. Разработка теоретических основ еще только начинается, но из огромного количества экспериментального материала можно сделать качественные выводы о возможности получения таким способом тугоплавких металлов со многими заданными свойствами.

Зависимость скорости осаждения от температуры подложки. Под скоростью осаждения понимают количество материала, кристаллизующегося в единицу времени на единице поверхности [$г/(см^2 \cdot ч)$], хотя на практике скорость часто измеряют по изменению толщины слоя в единицу времени (*мкм/ч*).

Следует различать осаждение на внутреннюю и на внешнюю поверхность образца. При осаждении металла на внутреннюю поверхность поток смеси водорода и металлсодержащего соединения протекает внутри сосуда, изделия. В таких условиях скорость осаждения обычно повышается, но при этом труднее получить высококачественные осадки из-за наличия большого количества низших галогенидов в реакционном объеме, а также значительно большей вероятности протекания реакции восстановления металлсодержащего соединения в объеме. Авторы работы [165] считают, что достоинством осаждения материала на внутреннюю поверхность трубы является более низкий расход энергии вследствие уменьшения потерь энергии на излучение. Часто при осаждении металла на внутреннюю поверхность трубы отпадает необходимость в реакционной камере, так как сама труба выполняет ее роль.

При нанесении покрытий на внешнюю поверхность образца металлический осадок имеет высокую плотность и гладкую поверхность. Однако коэффициент использования металлсодержащего соединения в этом случае невысокий и сильно зависит от геометрии установки, взаимного расположения образца и распределительных сопел, по которым подается смесь водорода и металлсодержащего соединения.

Одним из наиболее важных параметров процесса получения тугоплавких металлов кристаллизацией из газовой фазы является температура подложки. Влияние этого фактора на скорость осаждения Mo, W, Ta, Nb при водородном восстановлении их хлоридов рассмотрено в работах [9, 82, 98, 144, 165].

В работе [82] процесс исследован при температуре от 500 до 1100° С. В качестве подложки авторы использовали никелевые трубки диаметром 3 *мм*, медные — диаметром 1,95 *мм* и молибденовую проволоку разного диаметра. На рис. 4.3 представлена зависимость скорости осаждения молибдена, вольфрама, тантала от температуры покрываемой поверхности (молиб-

деновой проволоки). Температура испарения галоидных соединений при осаждении составляет: для тантала 190°, для вольфрама 200° и для молибдена 160° С. Расход водорода в первом и втором случаях равен 200 *л/ч*, в третьем — 75 *л/ч*.

В исследованном интервале температур наибольшую скорость осаждения имеет вольфрам. С увеличением температуры скорость роста слоя возрастает. Эта температурная область является областью химической реакции. Авторы отмечают, что дальнейшее повышение температуры подложки не приводит к изменению скорости осаждения, однако данные о скорости для этих значений температуры не приводят. Следует отметить, что в процессе получения тугоплавких металлов водородным восстановлением их хлоридов, как и в других процессах осаждения материалов из газовой фазы, за областью химического процесса кинетики следует диффузионная область, в которой скорость роста слоя очень слабо зависит от температуры подложки. Уменьшение скорости роста слоя металла наблюдается в диффузионной области, когда имеет место реакция в газовой фазе. Область, где определяющим скорость процессом является диффузия газообразных металлсодержащих соединений к поверхности подложки, изучена недостаточно.

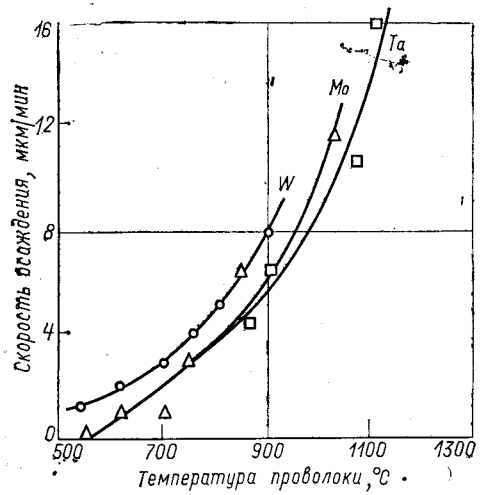


Рис. 4.3. Температурная зависимость скорости осаждения тугоплавких металлов.

В работе [165] приводятся результаты исследования скорости осаждения тантала на танталовую ленту толщиной 0,2 *мм*, шириной 5 *мм* и длиной нагретой части 100 *мм* при температуре поверхности от 1000 до 1600° С. Температура стенок реактора составляла 150—180° С, при этом концентрация $TaCl_5$ в объеме поддерживалась в пределах 0,1—0,3 моля на моль смеси пентахлорида с водородом. Данные по скорости осаждения приведены в табл. 4.3.

При осаждении на внутренней поверхности трубки ниобия и тантала, полученных водородным восстановлением $NbCl_5$ и $TaCl_5$ в интервале температур 925—1265° С, авторы работы [9] проводили исследования в области реакции нулевого порядка и установили, что зависимость скорости осаждения от температуры описывается выражениями

$$W = 5{,}08 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{11950}{T}\right) \text{ мкм/мин (для ниобия)}$$

$$W = 2{,}65 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{7410}{T}\right) \text{ мкм/мин (для тантала).}$$

Таблица 4.3

Данные опытов по восстановлению пентахлоридов тантала водородом на нагретой ленте [165]

Температура подложки, °С	Концентрация, *моль/моль смеси*	Скорость осаждения тантала, *г/(см·ч)*	Выход тантала, г/моль смеси		Степень превращения в металл, мол. доли	Температура подложки, °С	Концентрация, *моль/моль смеси*	Скорость осаждения тантала, *г/(см·ч)*	Выход тантала, г/моль смеси		Степень превращения в металл, мол. доли
			Эксперимент	Теория					Эксперимент	Теория	
1000	0,10	1,36	4,68	10,7	0,29	1400	0,19	2,95	10,00	25,5	0,29
	0,14	1,49	4,93	11,7	0,19		0,21	3,03	10,2	27,4	0,27
	0,18	1,40	4,18	12,2	0,13		0,23	3,15	10,2	27,8	0,24
	0,21	1,56	4,46	12,4	0,12		0,28	3,35	10,5	28,5	0,21
1150	0,10	1,62	5,62	14,6	0,31	1600	0,11	1,98	6,9	19,7	0,36
	0,12	2,05	6,67	15,7	0,30		0,14	2,51	8,45	24,8	0,34
	0,18	2,44	8,08	17,0	0,25		0,17	2,95	9,5	29,0	0,31
	0,26	2,88	8,92	17,5	0,19		0,21	3,37	10,95	32,4	0,29
1400	0,11	1,9	6,68	19,1	0,34		0,24	3,62	11,3	33,9	0,26
	0,13	2,21	7,75	21,9	0,32		0,27	3,77	10,75	34,0	0,22

Зависимость скорости осаждения металла от концетрации металлсодержащего соединения в парогазовой смеси. Другим важным параметром процесса осаждения металлов кристаллизацией из газовой фазы является концентрация галоидных соединений в парогазовой смеси.

Для того чтобы задать нужную концентрацию металлсодержащего соединения вблизи покрываемой поверхности, необходимо поддержание определенной температуры в реакционной камере и испарителе. Когда в процессах осаждения используются газы-носители, многие исследователи, описывая эксперименты, часто ограничиваются указанием температуры испарителей металлсодержащих соединений и не приводят данных о концентрации вещества вблизи поверхности осаждения. Например, в работе [82] приводятся данные о влиянии температуры испарения галоидных соединений на скорость осаждения тантала, молибдена и вольфрама (рис. 4.4). Молибденовая подложка, покрываемая танталом, нагревалась до температуры 850° С. Осаждение вольфрама и молибдена происходило при 700° С. Расход водорода при осаждении тантала составлял 200 *л/ч*, в случае вольфрама — 75 *л/ч*. Однако для сравнения этих данных с результатами других исследований необходимо провести расчеты, учитывающие геометрию установки и расход галоидных соединений, что не всегда возможно.

Многие исследователи, приводя только сведения о температуре испарителя, считают, что они работают с равновесной концентрацией металлсодержащего соединения. Это часто не проверяется экспериментально и в дальнейшем такие результаты трудно оценивать и сравнивать. Интересные данные в подтверждение этих предположений приведены в работе Карязина [98]. Он показал, что, когда газ-носитель проходит над поверхностью хлорида, невозможно получить равновесные смеси металлсодержащего соединения с водородом даже при малых скоростях носителя. При определении зависимости скорости осаждения вольфрама от температуры испарителя проводились исследования по установлению связи между концентрацией WCl_6 в парогазовой смеси и температурой испарителя при различных скоростях потока водорода. При этом был использован метод непрерывного взвешивания определенного количества хлорида в токе водорода при различных температурах. Если известна концентрация металлсодержащего соединения в парогазовой смеси, то можно установить механизм процесса или хотя бы установить стадию, определяющую скорость процесса. Эти данные могут быть получены только в том случае, если эксперимент ведется при установившемся равновесии не только в газовой фазе, но и между газовой фазой и покрываемой поверхностью. Однако сведения о равновесных процессах и о том, в какой области — кинетической или диффузионной — велось осаждение, авторы часто не приводят, что затрудняет возможность сравнения их данных с результатами других исследователей.

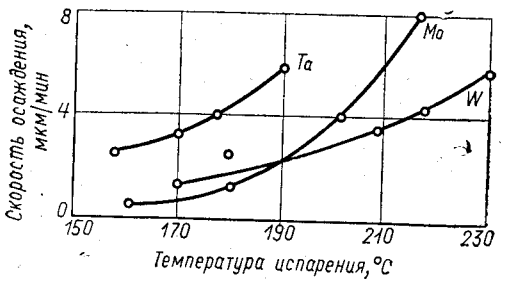


Рис. 4.4. Зависимость скорости осаждения тугоплавких металлов от температуры испарения галоидных соединений.

В работе [165] приводятся зависимости скорости осаждения Та от концентрации $TaCl_5$ в парогазовой смеси при различных температурах (рис. 4.5). Из графиков следует, что с увеличением концентрации пентахлорида тантала скорость роста слоя увеличивается. Зависимость скорости роста от изменения концентрации можно считать линейной, причем с уменьшением температуры подложки тангенс угла наклона прямой уменьшается. Для каждого значения температуры процесса существует определенная концентрация, выше которой скорость осаждения от концентрации не зависит. (Такой температурный предел в опытах, описанный в работе [165], составлял 1000° С.) Это означает, что доставка $TaCl_5$ к реакционной поверхности в этих условиях уже не влияет на скорость процесса. Если тантал

осаждается на внутреннюю поверхность трубки, то сначала наблюдается сильная зависимость скорости роста слоя от концентрации, но затем она становится малозаметной. Как и при осаждении на ленту, здесь каждому значению температуры соответствует определенная критическая концентрация металлсодержащего соединения, выше которой скорость роста с увеличением концентрации почти не меняется. Аналогичные зависимости скорости осаждения от концентрации наблюдаются и при водородном восстановлении $NbCl_5$ на ленте [144]. С концентрацией металлсодержащего соединения связана скорость потока газа-носителя, о чем говорилось выше.

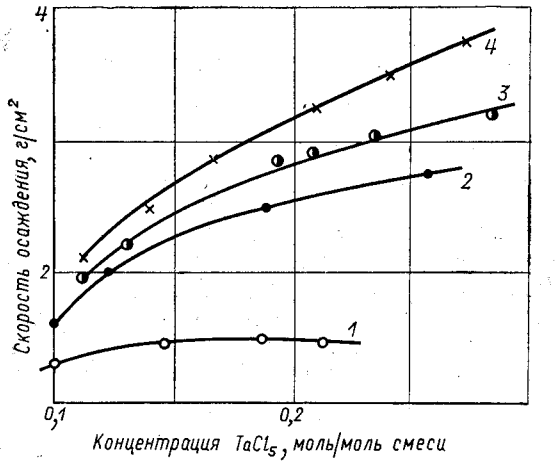


Рис. 4.5. Зависимость скорости осаждения тантала на ленте от концентрации пентахлорида тантала в паро-газовой смеси при различных температурах подложки:
1 — 1000°; *2* — 1150°; *3* — 1400°; *4* — 1600°.

Авторами работы [82] определена зависимость скорости осаждения Mo, W и Ta при водородном восстановлении хлоридов от расхода водорода. Ими получены данные для скоростей расхода водорода от 30 до 450 *л/ч*. В этих условиях скорость осаждения Mo, W и Ta уменьшается с возрастанием скорости расхода водорода. Авторы не дают объяснения наблюдаемому явлению. Необходимо отметить, что оно наблюдается не всегда: например, при малых плотностях потока увеличение скорости расхода водорода должно приводить к возрастанию скорости осаждения из-за увеличения массового потока металлсодержащего соединения, переносимого водородом. При больших значениях плотности потока с возрастанием его скорости уменьшается вероятность попадания молекул металлсодержащего

соединения из смеси на поверхность нагретой подложки, а следовательно, уменьшается и скорость осаждения. При рассмотрении этих процессов следует учесть, что с увеличением скорости потока изменяется эффективность использования металлсодержащего соединения, а следовательно и экономичность метода. Так как высокие скорости осаждения не являются единственной целью при получении покрытий, этот вопрос необходимо рассматривать в совокупности с другими характеристиками полученного металла.

Поляков и др. [167] применили метод математического планирования экспериментов для получения оптимальных условий получения тантала при водородном восстановлении его пентахлорида на нагретой поверхности. Для исследований использовался реактор диаметром 120 и длиной 270 *мм*. В качестве подложки применяли танталовую ленту толщиной 0,2 и длиной 885 *мм*. Размеры ленты и расположение ее относительно парогазового потока выбирались, исходя из предварительных экспериментов. Основными факторами считались: температура подложки X_1, скорость потока водорода X_2, скорость потока пентахлорида тантала X_3 и ширина (размеры поверхности ленты) X_4. Пределы изменения факторов (табл. 4.4) были установлены в предварительных исследованиях. Продолжительность экспериментов составляла 1 *ч*.

Таблица 4.4

Факторы и интервалы их варьирования [167]

Фактор	Обозначение	Интервал варьирования	Уровни варьирования		
			верхний +1	основной 0	нижний −1
Температура ленты, °С	X_1	100	1500	1400	1300
Расход водорода, *м³/ч*	X_2	0,1	0,3	0,2	0,1
Расход пентахлорида, *кг/ч*	X_3	0,5	2,0	1,5	1,0
Ширина ленты, *мм*	X_4	2,5	10	7,5	5

Критериями оптимальности были выбраны скорость осаждения тантала Y_1 и степень извлечения тантала из пентахлорида тантала Y_2. В табл. 4.5 приведены данные исследований по определению оптимальных условий получения тантала. На основании этих исследований были составлены уравнения для вычисления скорости осаждения и степени извлечения тантала:

$$Y_1 = 164{,}94 - 6{,}96\,X_1 + 23{,}29\,X_2 + 8{,}46\,X_3 + 7{,}96\,X_4, \quad (4.1)$$

$$Y_2 = 24{,}29 - 1{,}40X_1 + 3{,}05X_2 - 6{,}95X_3 + 1{,}55X_4. \quad (4.2)$$

Из уравнения (4.1) видно, что наибольшее влияние на изменение скорости осаждения тантала оказывает скорость потока

Таблица 4.5

Определение оптимальных условий получения тантала [167]

Уровни варьирования факторов				Скорость осаждения тантала Y_1, *г/ч*	Степень извлечения тантала Y_2, %	Уровни варьирования факторов				Скорость осаждения тантала Y_1, *г/ч*	Степень извлечения тантала Y_2, %
X_1	X_2	X_3	X_4			X_1	X_2	X_3	X_4		
−1	−1	−1	−1	142,5	28,30	−1	+1	−1	+1	199,5	39,90
+1	+1	−1	−1	141,2	28,24	+1	+1	+1	+1	208,0	20,80
−1	−1	+1	+1	141,4	14,14	0	0	0	0	168,3	22,50
+1	−1	+1	−1	140,0	14,00	0	0	0	0	152,0	20,30
−1	+1	+1	−1	204,2	20,42	0	0	0	0	162,0	21,60
+1	−1	−1	+1	142,7	28,54	0	0	0	0	174,5	23,30

водорода (при изменении от 100 до 300 *л/ч*). Как отмечают авторы, из этого следует, что нижний уровень изменения данного фактора был сильно сдвинут от своего оптимального значения. При увеличении скорости подачи водорода до значений выше верхнего уровня изменения скорость осаждения не увеличивалась. Изменение скорости подачи пентахлорида тантала от 1,0 до 2,0 *кг/ч* незначительно влияло на скорость осаждения, которая несколько уменьшалась при изменении значений фактора X_3, превышающих верхний уровень изменения. Это объясняется тем, что увеличение скорости потока металлсодержащего соединения приводит к увеличению концентрации его в парогазовой смеси и, следовательно, к увеличению скорости реакции. Увеличение же скорости потока водорода приводит к уменьшению концентрации металлсодержащего соединения и соответственно к уменьшению скорости реакции. Авторами было установлено, что с увеличением поверхности подложки (при изменении ширины ленты от 5 до 15 *мм*) удельная скорость осаждения тантала значительно уменьшается. Повышение температуры подложки X_1 приводит к увеличению скорости осаждения и достигает максимального значения при 1200—1300° С. При дальнейшем увеличении температуры скорость начинает уменьшаться.

Полученная этими же авторами температурная зависимость скорости осаждения в другой установке несколько отличается от описанной, что объясняется изменением геометрии реактора и, следовательно, условиями массо- и теплообмена.

Из приведенных выше данных видно, что существуют оптимальные значения факторов, при которых можно получать максимальную скорость осаждения тантала.

Из уравнения (4.2) видно, что на степень извлечения тантала главным образом влияет скорость потока металлсодержащего соединения X_3 и скорость подачи водорода X_2. Величина поверхности подложки (ширина ленты) X_4 и ее температура X_1 влияют незначительно. Уравнения (4.1) и (4.2) показывают, что

факторы X_1, X_2 и X_4 (в исследованных пределах) влияют на скорость осаждения и степень извлечения тантала в одном и том же направлении и оптимальные значения Y_1 и Y_2 устанавливаются при близких значениях X_1 и X_2, тогда как X_3 влияет на изменение Y_1 и Y_2 в противоположном направлении. Оптимальные значения Y_1 и Y_2 получаются при большом различии фактора X_3. Поэтому при установлении оптимального значения X_3 следует исходить из поставленной задачи и технико-экономических расчетов. В табл. 4.6 приведены оптимальные параметры

Таблица 4.6

Оптимальные параметры процесса получения тантала в укрупненном лабораторном реакторе [167]

Температура ленты, °С	Ширина ленты, *см*	Скорость подачи водорода, $м^3/ч$	Скорость подачи пентахлорида тантала, *кг/ч*	Концентрация пентахлорида тантала, об. %	Степень извлечения тантала из пентахлорида, %	Скорость осаждения тантала, *кг/ч*
1200—1300	0,5—1,0	0,25—0,30	1,5—2,0	24—33	19—32	0,17—0,22

процесса водородного восстановления пентахлорида тантала [167]. Следует отметить, что оптимальные значения будут иными для установки с другими размерами и геометрией и должны определяться для каждого конкретного случая.

Коэффициент использования пентахлорида ниобия и тантала, а также зависимость удельного расхода электроэнергии от концентрации их в паро-газовой среде изучались авторами работы [144]. С увеличением концентрации и уменьшением температуры подложки степень использования металлсодержащего соединения уменьшается. Зависимость удельного расхода электроэнергии от температуры подложки имеет минимум при 1000—1300° С. Следовательно, с точки зрения экономичности процесса в этом случае наиболее оптимальными следует считать указанные температуры подложки.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ХЛОРИДОВ

Осаждение W, Mo, Nb, Ti, Zr, Hf

Молибден, вольфрам, цирконий и другие тугоплавкие металлы и покрытия из них могут быть получены термической диссоциацией их хлоридов. Тугоплавкие металлы, полученные термической диссоциацией, обладают хорошей пластичностью, так как количество газовых примесей в них невелико.

Вопросам исследования термической диссоциации хлоридов тугоплавких металлов посвящены работы [73, 74, 77, 121]. Термическая диссоциация в замкнутом объеме по сравнению с

водородным восстановлением и термическим разложением с применением газа-носителя обладает тем преимуществом, что осаждаемый металл не соприкасается с посторонними газами, поэтому чистота осадка будет определяться наличием примесей в металлсодержащем соединении, степень чистоты которого может быть достаточно высокой.

При термической диссоциации используют те же галоидные соединения, что и при водородном восстановлении. Наиболее изученным процессом является термическая диссоциация хлоридов тугоплавких металлов, нашедшим практическое применение в промышленности. Так, для получения вольфрама широко используют гексахлорид вольфрама, для получения молибдена— пентахлорид молибдена и т. д.

В работах [73, 74, 77, 121] описан процесс термической диссоциации хлоридов тугоплавких металлов, проводимый по методу ван Аркеля. В качестве подложки в этом случае используют вольфрамовую или молибденовую нить, камерой служит изолированный стеклянный баллон диаметром 40—70 и длиной 380—420 *мм*. Стеклянный баллон имеет отросток («хвостовик»), в который помещается ампула с хлоридом металла. Непосредственно в баллон впаивают молибденовые стержни, выполняющие роль держателей молибденовой или вольфрамовой проволоки, на которую осаждается металл. Ампула с хлоридом помещается в отростке и имеет независимый от камеры нагреватель. Это позволяет получить любое давление хлорида в реакционной камере. В колбу помещают порошок, стружку или кусочки металла (W, Mo, Zr и др.). Схема установки для исследования процесса термической диссоциации хлоридов тугоплавких металлов представлена на рис. 3.9 (см. гл. 3).

Как при термическом разложении и водородном восстановлении в потоке, так и при термическом разложении в замкнутом объеме одним из основных параметров процесса является температура подложки. Но в последнем случае важны также температура реакционной камеры (колбы) и отростка. Камера обычно термостатируется, а температура в отростке, от которой зависит давление пара металлсодержащего соединения в камере, поддерживается более низкой, чем в реакционной камере.

Зависимость скорости осаждения от давления паров металлсодержащего соединения. Влияние давления паров пентахлоридов молибдена и вольфрама и гексахлорида вольфрама на скорость осаждения металлов исследовано в работах [74, 77]. При изучении термической диссоциации пентахлорида молибдена температура подложки ($T_п$) поддерживалась от 1300 до 1400° С, а температура колбы ($T_к$) от 300 до 400° С. Температура отростка ($T_{отр}$) изменялась от 38 до 250° С. При проведении опытов с пентахлоридом и гексахлоридом вольфрама температура подложки составляла 1630 и 1500° С соответственно, а температура колбы — 320° С.

На рис. 4.6 показана зависимость скорости осаждения молибдена от давления пара хлорида в реакционной камере. На графиках этой зависимости наблюдаются два максимума: при 100 и 170° С. Подобная зависимость сохраняется и для вольфрама [74] с максимумами при 100 и 160° С. Появление первого максимума связано с возрастанием давления пара хлорида в камере и переходом процесса из молекулярной области в диф-

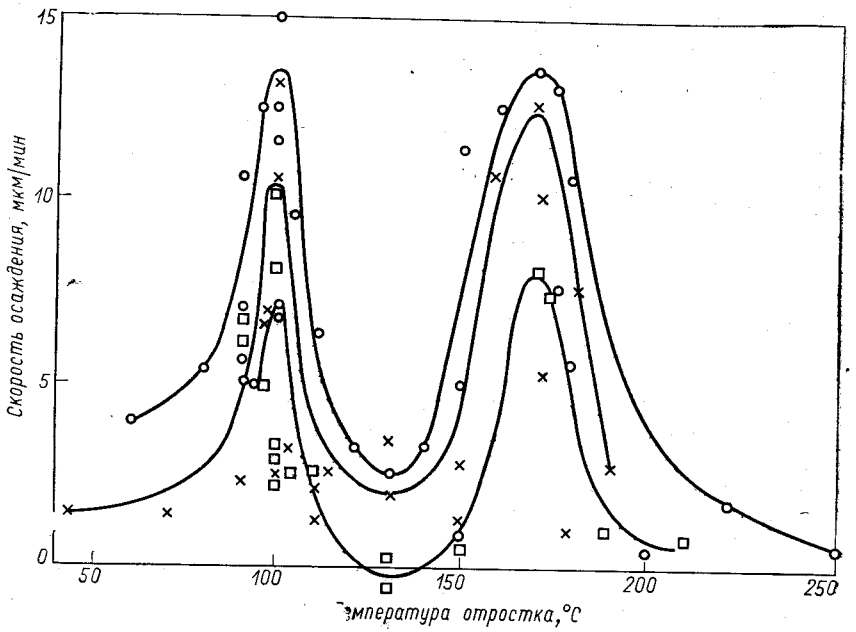


Рис. 4.6. Зависимость скорости роста осадка молибдена на подложке от температуры отростка:
○ — $T_к$=400° С; $T_п$=1400° С; × — $T_к$=300° С; $T_п$=1400° С; □ — $T_к$=300°С; $T_п$=1800° С.

фузионную. Последующее понижение скорости роста слоя при возрастании температуры, вероятно, происходит из-за уменьшения степени диссоциации хлорида вследствие повышения давления в камере. Предполагают, что появление второго максимума и затем понижение скорости осаждения связано с образованием низших хлоридов, разложение которых является стадией процесса, определяющей скорость.

Зависимость скорости осаждения металла от температуры реакционной камеры. Влияние температуры реакционной камеры (колбы) на скорость роста металлического слоя рассматривали авторы работ [74, 77]. Ими установлено, что скорость осаждения молибдена в процессе разложения его пентахлорида достигает максимума при 360° С (рис. 4.7). При дальнейшем

увеличении температуры скорость уменьшается и выше 550° С становится постоянной. Скорость осаждения вольфрама при разложении его пентахлорида и гексахлорида имеет подобную зависимость с максимумами при 300 и 325° С соответственно.

Возрастание скорости осаждения металла при повышении температуры колбы авторы объясняют ускорением реакции между свободным хлором и металлом и увеличением скорости

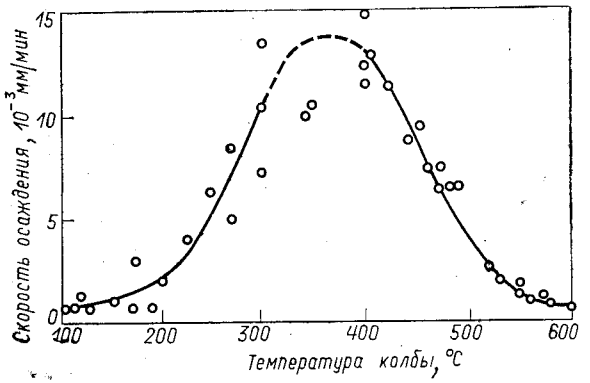


Рис. 4.7. Зависимость скорости осаждения молибдена от температуры колбы ($T_п$=1400° С; $T_{отр}$=100° С).

диффузии образовавшегося хлорида к нагретой подложке. Последующее понижение скорости роста с увеличением температуры колбы связано, вероятно, с образованием низших хлоридов, в результате чего понижается парциальное давление высших хлоридов в камере и скорость процесса замедляется.

Зависимость скорости осаждения от температуры подложки. Для всех исследованных случаев осаждения металлов при термическом разложении их хлоридов наблюдается увеличение скорости роста слоя с увеличением температуры подложки, что объясняется повышением температуры равновесия реакции.

Температурная зависимость скорости осаждения молибдена исследована в области от 1150 до 1700° С, а для вольфрама — от 1200 до 2250° С. На рис. 4.8 представлены типичные температурные зависимости этого процесса.

При разложении пентахлорида вольфрама в молекулярном режиме транспорта начиная с 1800° С и выше скорость роста слоя, как следует из рис. 4.8, не зависит от температуры, что объясняется тем, что все молекулы металлсодержащего соединения, попадающие на поверхность подложки, разлагаются.

Авторы работы [73] приводят некоторые теоретические представления термической диссоциации галогенидов. Они рассматривают две области процесса: так называемую область свобод-

ного пробега, существующую при давлениях ниже 0,1 *мм рт. ст.*, в которой столкновения между молекулами практически отсутствуют и скорость переноса определяется числом соударений их с подложкой, и диффузионную область (при давлении выше 0,1 *мм рт. ст.*), в которой определяющим скорость процессом является диффузия галогенида металла к подложке вследствие

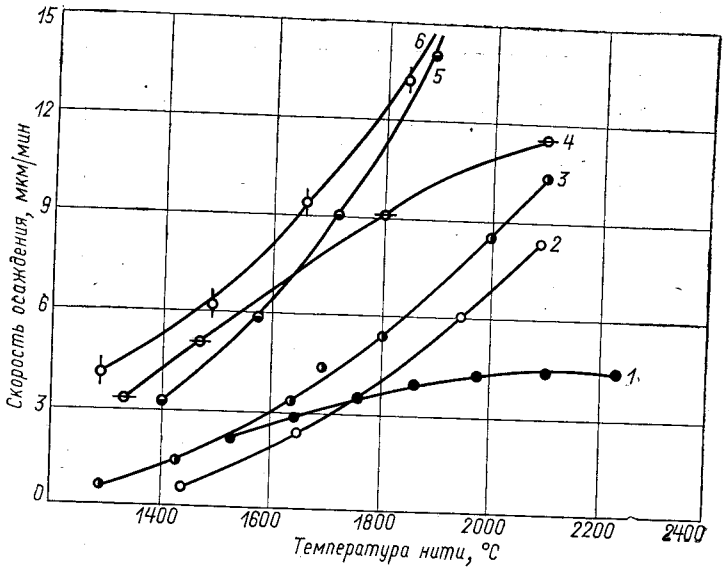


Рис. 4.8. Зависимость скорости осаждения от температуры нити ($T_к$=320° С):

Кривая	$T_{отр}$, °С	Хлорид
1	70	WCl_5
2	130	WCl_5
3	110	WCl_5
4	155	WCl_5
5	122	WCl_6
6	155	WCl_6

существующей разности парциальных давлений соединения около подложки и в зоне сырья. Стационарность диффузионного потока поддерживается благодаря высоким скоростям химических реакций.

Полученные авторами формулы зависимости скорости роста покрытия от температуры нити, температуры колбы и давления галогенида в молекулярном и диффузионном режимах переноса вещества качественно хорошо описывают процесс.

Количественные данные оптимальных значений давления некоторых галогенидов, при которых наблюдается максимальная скорость осаждения металла, приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Экспериментальные и теоретические значения оптимального давления пара некоторых галогенидов [73]

Металл	Давление галогенида (теория), *мм рт. ст.*	Температура твердой фазы галогенида, °С	
		Теория	Эксперимент
Ti	0,60	250	250
Zr	0,18	230	230
Hf	0,20	220	235
Mo	0,18	80	100
W	0,25	125	110

Экспериментально наблюдаемое при термическом разложении галогенидов снижение скорости осаждения металла при увеличении температуры подложки выше оптимальной не нашло еще своего объяснения. Многие исследователи считают этот экспериментальный факт следствием частичного разложения соединений в газовой фазе [87, 109]. Емельянов и др. [77] связывают снижение скорости осаждения с реакцией образования низших хлоридов, например по реакции диспропорционирования.

Чтобы решить, какое из этих предположений является верным, необходимо провести масс-спектрометрические исследования процессов термической диссоциации и водородного восстановления галоидных соединений.

Механизм процесса термического разложения хлоридов к настоящему времени не изучен. Попытка исследовать механизм кристаллизации ниобия при термическом разложении $NbCl_5$ была сделана в работе [75]. Осаждение металла проводилось на ниобиевую проволоку в потоке гелия. Авторы установили, что в интервале температур 1443—2175° К скорость роста слоя ниобия не изменяется с увеличением скорости потока гелия более 16 *л/ч* для применяемой ими установки. Исследование температурной зависимости при этих ус-

Таблица 4.8

Зависимость скорости осаждения ниобия от температуры [75]

Температура подложки, °К	Скорость осаждения ниобия 10^{-4} *г-атом/(см²·ч)*
1443	—4,61
1673	—2,28
1910	—0,506
1975	0,012
2025	0,630
2075	1,56
2175	2,97

ловиях показало, что ниобий начинает осаждаться только при температуре 1975° К (табл. 4.8). При температуре ниже указанной ниобиевая подложка взаимодействует с пятихлористым ниобием с образованием летучих низших хлоридов ниобия.

Возрастание скорости осаждения ниобия наблюдается при увеличении температуры выше 1975° К. Авторы исследовали зависимость скорости осаждения ниобия от парциального давления пентахлорида ниобия в интервале давлений от $7{,}8 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}645 \cdot 10^{-1}$ *атм* при температуре 2175° К в течение 0,5 *ч* и предложили эмпирическое уравнение, характеризующее этот процесс:

$$W = 1{,}6 \cdot 10^{-2} p^{0{,}7},$$

где p — парциальное давление пентахлорида ниобия, *атм*; W — скорость осаждения ниобия, *г-атом/(см² · ч)*. По их мнению, возрастание скорости осаждения ниобия с увеличением концентрации пентахлорида ниобия в парогазовой смеси является доказательством того, что скорость адсорбции пентахлорида ниобия в этих условиях невысока и близка к скорости поверхностной реакции, которая определяет скорость всего процесса.

Высокая энергия активации процесса, равная 87 *ккал/моль*, объясняется малой скоростью десорбции продуктов распада металлсодержащего соединения. Поэтому в кинетическом уравнении скорости образования ниобия должен быть член, учитывающий скорость десорбции. Однако авторы считают, что в предложенном ими уравнении десорбция учитывается дробным показателем степени парциального давления пентахлорида ниобия. Другой возможной причиной наличия дробного показателя степени в уравнении они считают изменение условий адсорбции пентахлорида ниобия в процессе осаждения.

Осаждение рения

Изучению скорости осаждения рения при термической диссоциации $ReCl_3$ посвящена работа [355]. Исследование проводилось в вакууме 10^{-4} *мм рт. ст.* и в аргоне при атмосферном давлении. В вакууме образец нагревался электронной бомбардировкой, а испаритель — вследствие излучения подложки. В потоке аргона испаритель с хлоридом рения и подложка нагревались двумя независимыми печами сопротивления. Температура подложки поддерживалась от 1100 до 1900° С, испаритель нагревался до 350° С. Результаты исследований скорости осаждения рения в вакууме на различных подложках приведены в табл. 4.9. Максимальная скорость, полученная в опытах, составляла 1000 *мкм/ч* при 1900° С.

Следует отметить, что скорости осаждения рения при температуре 1200° С на танталовой и ниобиевой подложках отличаются более чем в 2 раза, при осаждении на молибденовой и

танталовой подложках при 1300° С — более чем в 1,5 раза. Такое различие нельзя объяснить влиянием материала подложки, так как на скорость осаждения подложка влияет только в начальный момент осаждения.

Таблица 4.9

Скорость осаждения рения при термическом разложении трихлорида рения [355]

Материал подложки	Температура подложки, °С	Скорость осаждения, *мкм/ч*
W	1900	1000
Mo	1250	120
	1300	200
Ta	1100	160
	1130	200
	1200	260
	1300	350
Nb	1200	600

Ниже вопрос о влиянии материала подложки на скорость осаждения будет рассмотрен подробнее.

Осаждение иридия

В работе [310] описаны исследования, связанные с получением плотных иридиевых покрытий из $IrCl_3$. Перед началом экспериментов графитовый образец погружали в водный раствор $IrCl_3$, высушивали и затем помещали в камеру осаждения. В качестве газа-носителя использовали аргон, окись углерода и водород. В случае применения аргона осаждение иридия происходило при температуре подложки выше 700—800° С. Если образец с трихлоридом иридия не высушивали перед установкой в камеру, осадки образовывались уже при 700° С, если же образец подвергали сушке, то заметное осаждение наблюдалось при 800° С. В атмосфере окиси углерода осаждение иридия с высушенного образца происходило при 250—500° С. Хорошее качество покрытия при достаточно высокой скорости осаждения получается на подложке, нагретой до 825° С, при температуре испарителя 300° С и использовании окиси углерода с 3% воды в качестве газа-носителя.

Водородное восстановление трихлорида иридия происходит при температуре 700° С.

Возможность получения иридиевых покрытий из $IrCl_4$ изучалась в работе [310]. Так как тетрахлорид иридия является более летучим соединением, чем трихлорид иридия, он может дать большую скорость осаждения. Было установлено, что из тетрахлорида иридия осаждаются гладкие и равномерные покрытия при тех же оптимальных условиях процесса, что и для трихлорида иридия. Процесс получения иридиевых покрытий из тетрахлорида иридия не обладает какими-либо преимуществами перед осаждением из трихлорида.

При тех же параметрах процесса, что и для трихлорида, можно получать слои иридия и из трибромида иридия. Полученные осадки подобны тем, которые получают из $IrCl_3$ и $IrCl_4$. Получение иридиевых покрытий из $IrBr_3$ не имеет преимуществ по сравнению с получением их из $IrCl_3$ [310].

ВОДОРОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФТОРИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Водородное восстановление фторидов тугоплавких металлов как процесс, который можно использовать для получения изделий и покрытий, в последнее время привлекает все большее внимание исследователей благодаря простоте оборудования, возможности достижения высоких скоростей осаждения металла, а также из-за относительно низкой температуры протекания процесса. В настоящее время это единственный метод, позволяющий получать такие тугоплавкие металлы, как вольфрам и рений, с плотностью, близкой к теоретической, при температуре процесса 500—600° С.

Осаждение вольфрама

При водородном восстановлении гексафторида вольфрама следует различать, как и в случае осаждения металлов из хлоридов, осаждение на внешней поверхности образца плоской, цилиндрической или другой формы. Процесс можно проводить в условиях, когда система откачивается на вакуум, а также при нормальном давлении [47, 49, 213, 231].

Осаждение вольфрама при атмосферном давлении на внутренней поверхности образца. Кинетику этого процесса достаточно подробно исследовали Голованов с сотрудниками [47, 49] и другие советские исследователи. В опубликованной иностранной литературе освещены преимущественно вопросы прикладного характера.

Исследование скорости осаждения вольфрама при водородном восстановлении WF_6 авторы работы [49] проводили на внутренней поверхности медной трубки диаметром 10 *мм*. Наблюдавшееся вначале возрастание скорости осаждения до некоторого максимального значения они объясняют повышением температуры парогазовой смеси и увеличением скорости реакции, а последующее понижение скорости роста осадка, по их мнению, связано с уменьшением парциальных давлений гексафторида и водорода и увеличением давления продуктов реакции (HF).

Зависимость скорости осаждения вольфрама от температуры покрываемой поверхности для различных парциальных давлений WF_6 подобна описанной в работе [177] для карбонила молибдена (см. рис. 4.1).

Возрастание скорости роста слоя объясняется увеличением скорости реакции с повышением температуры. Известно, что скорость химической реакции экспоненциально зависит от температуры, но в описанном случае температурная зависимость скорости роста слабая, что связано с переходом процесса в диффузионную область.

При низком парциальном давлении WF_6, начиная с 500° С, скорость осаждения очень слабо зависит от температуры и на кривой появляется плато. Это та область, где стадией, определяющей скорость всего процесса, является диффузия WF_6 к покрываемой поверхности и диффузия продуктов реакции от подложки. Уменьшение скорости осаждения связано с протеканием реакции восстановления WF_6 в газовой фазе.

Исследование зависимости скорости осаждения вольфрама от парциального давления WF_6 показало, что при температуре выше 550° С скорость линейно зависит от давления WF_6 и при высоком парциальном давлении фторида насыщение наблюдается только при температуре ниже 550° С. Авторы работы [49] считают, что стадией, определяющей скорость процесса водородного восстановления гексафторида вольфрама, в исследованных ими условиях, является адсорбция гексафторида вольфрама, так как зависимость скорости осаждения от давления водорода в смеси очень слабая.

В работе [49] определена также энергия активации процесса для реакции нулевого порядка. В условиях насыщения поверхности по гексафториду энергия активации составляет 21 *ккал/моль*.

Было исследовано также влияние газовых примесей, вводимых в реакционную камеру, на скорость осаждения и показано, что введение водяных паров в поток газа увеличивает скорость осаждения при упругости паров гексафторида вольфрама от 0,05 до 0,02 *атм*, тогда как добавление углекислого газа увеличивает ее при давлении WF_6 в системе от 0,02 до 0,04 *атм*. Наличие углекислого газа в потоке повышает скорость осаждения вольфрама в той области давлений WF_6, в которой обычный процесс восстановления не зависит от давления гексафторида.

Осаждение вольфрама на внешней поверхности образца при атмосферном давлении. Шрофф и Борроми [355] исследовали влияние температуры подложки и концентрации гексафторида вольфрама в смеси с водородом на скорость осаждения вольфрама при атмосферном давлении. Осаждение проводилось на внешнюю поверхность образца. Равномерность потока смеси H_2 и WF_6 обеспечивалась конструкцией сопла, имевшего вид цилиндрической трубки с отверстиями. Для обеспечения равномерности покрытия образец вращался с постоянной скоростью.

Результаты исследований при скорости потока 0,18 *см/сек* приведены в табл. 4.10. Авторами установлено, что скорость роста слоя металла зависит также от скорости потока газовой смеси. Так, при температуре 800° С и мольном отношении H_2/WF_6 равном 12, были получены скорости нарастания слоя 660 и 2200 *мкм/ч* при скорости потока 0,18 и 0,42 *см/сек* соответственно.

Таблица 4.10

Зависимость скорости осаждения вольфрама на молибдене от температуры подложки и мольного отношения H_2/WF_6 [355]

Мольное отношение H_2/WF_6	Скорость осаждения при различной температуре, *мкм/ч*				
	500° С	600° С	700° С	800° С	1100° С
6	240	330	550	450	—
12	60	360	—	660	—
20	—	550	600	750	500
30	300	450	660	1500	—
60	—	700	800	420	—
80	210	600	—	—	—
2000	—	—	1200	—	—

В работе [139] приведены результаты исследования процесса водородного восстановления гексафторида вольфрама в условиях, близких к статическим, когда, пользуясь законами кинетической теории газов, можно определить число молекул реагентов, падающих на единицу поверхности в единицу времени.

При исследовании этого процесса в потоке возможна только качественная оценка зависимости скорости осаждения от параметров процесса (температуры подложки, парциального давления фторида, скорости потока водорода и др.). Поэтому исследования в условиях, при которых можно количественно определять некоторые параметры процесса, например при осаждении из статической газовой среды, менее интересно с практической точки зрения, но позволяют глубже понять сущность этого процесса.

При осаждении из газовой среды в условиях, близких к стационарным, концентрация каждого реагента изменяется с течением времени, но изменение концентрации можно уменьшить, увеличивая реакционный объем или уменьшая поверхность осаждения.

Аналогичный эффект можно получить, когда величина потока через реакционную камеру задается таким образом, что устраняется возможность появления в смеси направленных течений. Авторами работы [139] была использована цилиндрическая камера объемом 2,5 *л* и плоские образцы с поверхностью осаждения 20 *см*^{2}, расположенные перпендикулярно к оси цилиндра. Суммарный поток реагентов, удовлетворяющих указанным выше требованиям, составлял 10—30 *л/ч* и устанавливался экспериментально исходя из того, что образец должен покрываться равномерно со всех сторон и скорость роста слоя при постоянной температуре не должна уменьшаться с течением времени. Исследования проводились при общем давлении в камере, равном атмосферному. При этом было установлено,

что скорость роста слоя при различной температуре и парциальном давлении остается постоянной, т. е. характер процесса с течением времени не изменяется.

В гл. 2 рассматривался процесс химического осаждения из газовой фазы, состоящий из таких последовательных стадий, как доставка молекул реагентов к поверхности осаждения и

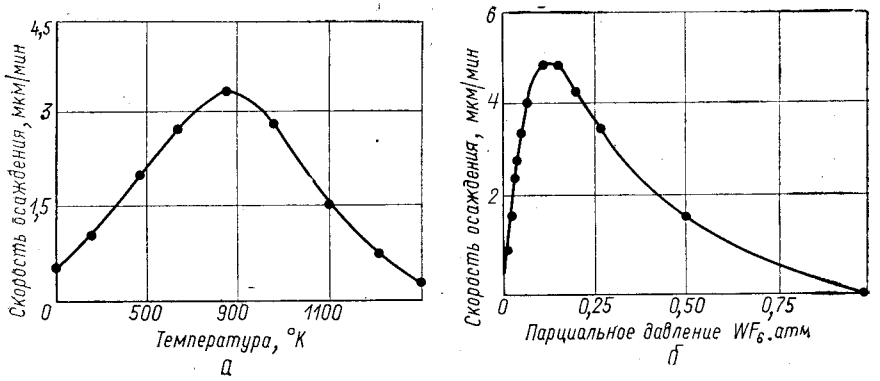


Рис. 4.9. Зависимость скорости осаждения вольфрама от температуры при парциальном давлении WF_6 0,03 *атм* (*а*) и от парциального давления WF_6 при 550° С (*б*).

адсорбция их на поверхность, химическая реакция, в результате которой на поверхности осаждается металл и, наконец, десорбция и отвод газообразных продуктов реакции. В работе [139] определялась стадия, которая может лимитировать процесс в случае осаждения из статической газовой среды.

Термодинамический анализ показывает, что реакция

$$WF_6 + H_2 \rightarrow W + HF$$

в интервале температур 600—1200° К практически необратима [334]. Следовательно, скорость отвода HF не влияет на скорость реакции, если только концентрация HF не настолько велика, чтобы повлиять на скорость доставки реагентов [31].

На рис. 4.9, *а* представлена температурная зависимость скорости осаждения вольфрама при описанных выше условиях эксперимента. График зависимости скорости осаждения вольфрама от парциального давления приведен на рис. 4.9, *б*.

Максимальная скорость осаждения, наблюдавшаяся при температуре 550° С и парциальном давлении гексафторида вольфрама 0,1 *атм*, составляет $W \approx 6$ *мкм/мин*. Отсюда число молекул, восстанавливающихся на единице поверхности в единицу времени:

$$n = W\rho N/A \approx 1 \cdot 10^{18},$$

где N — число Авогадро; ρ — плотность; A — атомный вес вольфрама.

При этих же условиях число молекул, падающих на поверхность, вычисленное согласно кинетической теории газов из соотношения

$$n' = 2{,}67 \cdot 10^{25} P/MT^{1/2}, \qquad (4.3)$$

где P — давление; M — молекулярный вес; T — абсолютная температура, составляет $n' \approx 10^{22}$ *см*$^{-2}\cdot$*сек*$^{-1}$. Таким образом, только незначительная часть молекул WF_6, падающих на поверхность, участвует в химической реакции. Это обусловливает возможность применения в данном случае формулы (4.3), выведенной для равновесных условий, и дает основание считать, что доставка реагентов к поверхности, так же как и отвод продуктов, не влияют на скорость процесса.

Зависимость скорости роста слоя вольфрама от давления паров WF_6 (см. рис. 4.9, *б*) практически не отличается от расчетной, полученной при указанных выше предположениях (см. гл. 2). Следовательно, предположение [139] о том, что стадиями, определяющими скорость процесса водородного восстановления гексафторида вольфрама в случае осаждения его из статической газовой среды, являются адсорбция и химическая реакция, находится в согласии с этими результатами.

Экспериментально полученная кривая температурной зависимости скорости осаждения (см. рис. 4.9, *а*) от 270 до 650° С хорошо согласуется с рассчитанной по формуле

$$W = K'T^{-2}P_a \exp(\alpha/RT).$$

при $K' = 2{,}025 \cdot 10^9$ *мкм/мин* и $\alpha = -6000$ *кал/г-моль*. Точки в интервале от 630 до 920° С не попадают на кривую, это можно объяснить тем, что при температуре выше 630° С водородное восстановление фторида вольфрама протекает в газовой фазе, в результате чего уменьшается массовый поток WF_6 к поверхности образца и соответственно снижается выход вольфрама по гетерогенной реакции.

В работе [219] исследовалась скорость осаждения вольфрама при водородном восстановлении WF_6 на гранях (100), (111) и (110) монокристаллов молибдена и вольфрама.

Было установлено, что при температуре 900° С и мольном отношении водорода к гексафториду, равному трем (общая скорость потока 35 *см/сек*), наименьшая скорость роста наблюдается на грани (100). При температуре подложки 400—800° С и мольном отношении водорода к гексафториду, большем восьми, наименьшая скорость роста наблюдается на грани (111).

Такое различие в скоростях осаждения на гранях (100) и (111) объясняется различной десорбцией фтористого водорода при низкой температуре и малым заполнением поверхности атомами водорода при высокой температуре. Авторы высказывают

предположение, что адсорбционная способность грани (111) по отношению к фтористому водороду выше, чем грани (100).

Кинетика осаждения вольфрама при водородном восстановлении WF_6 при низком давлении на внешней поверхности образца. Водородное восстановление можно проводить и при низком давлении. Скорость роста слоя вольфрама в этих условиях значительно ниже, чем при атмосферном давлении, однако качество получаемых пленок более высокое. Метод осаждения при низком давлении позволяет получать как монокристаллические, так и поликристаллические зеркальные пленки высокой чистоты, обладающие почти таким же электросопротивлением, как и монокристаллический вольфрам [315], т. е. электрическое сопротивление этих пленок значительно ниже, чем у пленок такой же толщины, полученных методом молекулярного осаждения.

Авторы работы [315] проводили эксперимент на установке, обеспечивающей вакуум $5 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.* Вакуумные насосы защищались от попадания в них металлсодержащего соединения и продуктов реакции ловушками, охлаждаемыми жидким азотом. Принципиальная схема установки аналогична тем, которые описаны в гл. 3.

Исследовалось влияние давления водорода в реакционной камере на скорость роста пленки вольфрама при температуре подложки 250, 1000 и 1200° С. Соотношение водорода и гексафторида поддерживалось равным стехиометрическому, определенному при температуре 250° С. Давление водорода изменялось от $5 \cdot 10^{-2}$ до $17{,}5 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.* Скорость роста при этом увеличилась от 100 до 2700 Å/*ч*.

Влияние давления водорода на скорость роста пленки вольфрама при температуре подложки 1000 и 1200° С излучалось в условиях, когда отношение водорода к гексафториду было равно 6 : 1. Здесь, так же как и при температуре 250° С, наблюдается увеличение скорости роста с увеличением давления. При 1200° С эта зависимость выражена более резко. Максимальное значение скорости при давлении $2 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.* составляет около 400 Å/*ч* при 1200° С и 300 Å/*ч* при 1000° С.

Хольман и Хьюгель [290] исследовали скорость осаждения W в процессе водородного восстановления WF_6 при общем давлении в камере от 5 до 500 *мм рт. ст.* и температуре от 450 до 1000° С. Ими было установлено, что осадки хорошего качества, т. е. с гладкой поверхностью и без пор, получаются при температуре 500—550° С и 400—500 *мм рт. ст.* и при скорости осаждения вольфрама 35—49 *мкм/мин*. Повышение скорости осаждения приводило к получению пористых осадков с шероховатой поверхностью. При температуре ниже 500° С скорость осаждения была слишком низкая. Авторами было показано, что если в течение всего процесса осаждения доставка WF_6 и H_2 к поверхности обеспечивается в требуемых количествах, то

поверхностные процессы контролируют скорость осаждения в широком диапазоне температуры и давления. Максимальная скорость осаждения может быть представлена выражением

$$W_{\text{макс}} = CP^{1/2} e^{-\frac{16\,000}{RT}},$$

где $W_{\text{макс}}$ — максимальная скорость осаждения; C — константа; P — давление; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

При высокой температуре, когда газовые потоки становятся неадекватными, скорость осаждения меньше $W_{\text{макс}}$. При увеличении потока WF_6 можно получить скорость осаждения, близкую по величине к $W_{\text{макс}}$.

Резкое уменьшение ускорения осаждения при высокой температуре объясняется тем, что стадией, определяющей скорость всего процесса, становится доставка металлсодержащего соединения к поверхности подложки.

Изучение влияния давления на скорость осаждения свидетельствует о том, что при рассмотрении лимитирующей стадии процесса следует учитывать также и адсорбцию.

Получение эпитаксиальных слоев молибдена, вольфрама, а также молибден-вольфрамовых сплавов путем водородного восстановления MoF_6 и WF_6 исследовано в работе [281]. В качестве подложки использовали молибден в виде дисков диаметром 6 и толщиной 2 *мм*. Эпитаксиальный рост слоев наблюдается при общем давлении в системе от 0,1 до 1 *мм рт. ст.*, при температуре подложки выше 1100° С и соотношениях H_2/MoF_6, H_2/WF_6 и H_2/MoF_6+WF_6 примерно 20—30.

Авторы установили, что на морфологию осадка и скорость его роста оказывает влияние кристаллическая структура подложки. У большинства образцов зерна ориентированы так же, как и на молибденовой подложке, на которой проводилось осаждение. На некоторых образцах наблюдается слабая разориентация зерен осажденного сплава относительно зерен подложки. На отдельных образцах обнаруживаются внутренние напряжения. Если осаждение происходит при больших отношениях H_2/MeF_6 в покрытиях наблюдаются трещины, возникающие между отдельными зернами. Трещины исчезают при соотношении H_2/MeF_6, меньшем девяти, и практически не наблюдаются для соотношения, равного трем.

Кинетика осаждения как чистых металлов, так и сплавов подчиняется линейной временной зависимости. Исследования показали, что наблюдаемая скорость осаждения чистого молибдена и вольфрама несколько отличается от скорости осаждения их в молибден-вольфрамовом сплаве. Осаждение молибдена в сплаве происходит несколько быстрее, чем осаждение чистого

молибдена. Вольфрам в сплаве осаждается с меньшей скоростью, чем в чистом виде. Скорость осаждения для чистого молибдена составляет 21,4 *мг/(см² · мин)*, для чистого вольфрама — 41,1 *мг/(см² · мин)*, а для молибден-вольфрамовых сплавов в среднем ее значение равно 29,9 *мг/(см² · мин)*.

Осаждение вольфрама при низком давлении на внутренней поверхности трубки. Изучению скорости осаждения вольфрама при водородном восстановлении WF_6 при низком давлении на внутренней поверхности медной трубки диаметром 19 *мм* посвящена работа [213]. Исследования проводились в температурном интервале 500—1000° С при давлении 10—20 *мм рт. ст.* и отношении водорода к гексафториду от 70 : 1 до 140 : 1. Зона равномерного нагрева печи была равна 100 *мм*. При температуре 1000 и 800° С вольфрам осаждался с большей скоростью у входа потока. При 600° С скорость осаждения была практически одинаковой по длине трубки (разность на участке в 100 *мм* трубы была менее 0,0125 *мм/ч*). Авторы отмечают, что при температуре 500° С и сохранении остальных параметров неизменными результаты не воспроизводились. При увеличении давления в камере до 20 *мм рт. ст.* характер процесса осаждения при 1000 и 800° С не изменялся. При 600° С скорость осаждения несколько возрастала, однако, равномерность осаждения сильно ухудшалась.

При общем давлении 10 *мм рт. ст.*, мольном отношении H_2/WF_6, равном 70, и температуре 1000, 800 и 600° С вольфрам осаждался неравномерно и происходила даже закупорка сопла инжектора. При 500° С авторам работы [213] удалось получить равномерные покрытия по длине трубки, однако, при этом значительная часть гексафторида вольфрама не вступала в процесс, что сильно снижало производительность установки.

Оптимальными условиями осаждения вольфрама в описанных случаях следует считать температуру 600° С, общее давление в системе 10 *мм рт. ст.* и отношение H_2/WF_6, равное 140. Для этих условий к. п. д. процесса равен 95%.

Как было указано выше, количественно результаты, полученные разными авторами, сильно различаются, в основном, вследствие различного аппаратурного оформления процесса. К сожалению, роль геометрического фактора в процессах кристаллизации из газовой фазы пока еще не выяснена, хотя эта роль, несомненно, велика. Однако исследования, проводимые на различных установках, представляют общий интерес, так как показывают тенденцию оптимизации процесса, качественно сохраняющуюся для установок подобной геометрии и в меньшей мере для установок с другой геометрией. Особое значение для оптимизации таких многофакторных процессов, какими являются процессы кристаллизации из газовой фазы, приобретают статистические методы обработки результатов и математическое планирование экспериментов. Такие исследования имеют большое

практическое значение, так как позволяют достичь желаемых результатов с минимальными затратами.

Примером такого исследования может служить работа [346] по оптимизации процесса осаждения вольфрама при водородном восстановлении его гексафторида. В качестве контролируемых независимых параметров процесса были выбраны:

Температура, °С	450—820
Давление, *мм рт. ст.*	9—20
Скорость потока WF_6, *см³/мин*	60—370
Скорость потока H_2, *см³/мин*	750—5200

Оптимизируемыми характеристиками («откликами» системы) являлись скорость и эффективность осаждения вольфрама и равномерность толщины осажденного слоя.

Для полного описания поверхности отклика в таком исследовании требуется проведение 81 эксперимента. На основе выполнения этой программы авторы работы [346] построили контуры откликов для различных независимых параметров, откуда можно найти оптимальные условия процесса осаждения.

Приняв некоторые упрощающие предположения (лимитирующими стадиями процесса являются только диффузия и химическая реакция, порядок которой считается равным единице), авторы приводят для эффективности осаждения ε следующее выражение:

$$\varepsilon = 1 - \exp\left\{-\frac{C_1}{Q_{WF_6} + 2Q_{H_2}/298}\left[-\frac{1}{1 + (P/T)\exp(C_2 - C_3/T)}\right]\right\},$$

где Q_{WF_6} и Q_{H_2} — скорости потоков гексафторида вольфрама и водорода, *см³/мин*; P — общее давление в системе, *мм рт. ст.*; T — температура охлаждения, °К. Обработка результатов 81 эксперимента методом наименьших квадратов дает:

$$C_1 = 788, \quad C_2 = 20{,}2, \quad C_3 = 15\,120.$$

Для использованной установки согласие экспериментальных и расчетных данных было вполне удовлетворительным. Полученные результаты показывают, что увеличение, например, отношения H_2/WF_6 ведет к увеличению эффективности и скорости осаждения, в то время как увеличение общей скорости потока снижает эффективность осаждения при увеличении скорости роста. В дальнейшем предполагается [346] провести аналогичные эксперименты, включив в число откликов механические свойства металла, содержание фтора, микроструктуры и даже геометрический фактор.

Несомненно, что число математически планируемых экспериментов в процессах кристаллизации из газовой фазы должно будет непрерывно расширяться.

Осаждение рения

Одной из первых работ по описанию кинетики водородного восстановления ReF_6 для получения компактного металлического рения является работа [271] Федерера и Лейттена. Исследования проводились при температуре 500—800° С, скорости потока 2000—3000 *см³/мин*, общем давлении 10 *мм рт. ст.* Осадки в этих условиях получались пористые и неоднородные. Снижение температуры до 400° С способствует получению более однородных осадков с меньшей пористостью. Такие же результаты дает снижение скорости потока водорода до 1000—500 *см³/мин* при температуре подложки 500—600° С. Оптимальное отношение H_2/ReF_6 авторы не определяли.

Хэртель и Дональдсон [288] исследовали получение рения при водородном восстановлении ReF_6 на медной подложке при температуре 250° С, мольном отношении H_2/ReF_6, равном 25, и скорости ReF_6 5 *г/ч*. Давление в реакционной камере задавалось выше и ниже атмосферного. Осадок получался с плотностью 90% теоретической. Эффективность осаждения рения в виде плотного металла составляет 70—75%.

Плотные покрытия из рения с ровной и гладкой поверхностью получали авторы работы [274] при низком давлении на внутренней поверхности трубок при температуре 600° С. Осажденный металл имел четко выраженную текстуру с базисной плоскостью, ориентированной параллельно поверхности подложки.

В работе [266] найдено оптимальное отношение H_2/ReF_6 для этого процесса, которое оказалось равным 3—30, и установлено, что при температуре подложки 200—800° С, образуется как компактный, так и порошкообразный рений. Чем выше температура, тем большая часть металла образуется в виде порошка. Минимальное (25—30%) количество порошкообразного рения образуется при 250° С. Все исследования проводились при атмосферном давлении. При отношении H_2/ReF_6, равном 25, было получено наибольшее количество компактного рения. При исследовании процесса в температурном интервале 250—450° С и отношении H_2/ReF_6, равном 25, авторы установили, что осаждение рения происходит достаточно эффективно. Экспериментальные данные на 95—100% совпадают с расчетными. Следует отметить, что кинетика водородного восстановления ReF_6 и свойства осажденного рения изучены еще недостаточно. Это объясняется, по-видимому, относительно высокой стоимостью и дефицитностью этого металла. Но тот факт, что добавки рения пластифицируют такой хрупкий и тугоплавкий металл, как вольфрам, позволяет надеяться, что исследования возможности получения как чистого рения, так и его сплавов будут расширяться.

Осаждение иридия

Гексафторид иридия имеет высокую упругость паров при относительно низкой температуре и считается одним из перспективных соединений для получения иридиевых покрытий.

Наилучшие покрытия из иридия получают при температуре испарителя 75° С, температуре подложки 775° С и скорости потока водорода 27 *л/ч* [310]. Для аргона эта скорость равна 108 *л/ч*, а для монооксиси углерода — 68 *л/ч*. Скорость осаждения иридия при оптимальных условиях составляет около 125 *мкм/ч*, что значительно выше, чем при осаждении иридия из $IrCl_3$ в присутствии монооксиси углерода.

ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время открыт ряд металлоорганических соединений, из которых можно получать тугоплавкие металлы при температуре, значительно более низкой, чем та, при которой идут процессы разложения неорганических соединений.

Применение металлорганических соединений для получения металлов очень удобно в тех случаях, когда в реакционной камере недопустимы химически активные продукты реакции. Эти преимущества металлорганических соединений стимулируют интенсивные исследования по получению из них таких металлов, как W, Mo, Ta, Ir, с высокой плотностью и достаточной скоростью осаждения.

В работе [336] сообщается об исследовании 29 различных металлорганических соединений для получения B, Hf, Ir, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, Zr и сплавов Al—Ta, Al—Nb, Ti—B, Si—Mo. Лучшие результаты, с точки зрения чистоты полученных металлов и их высокой плотности, достигнуты в опытах с Ir, W, Mo и при получении сплава Al—Ta.

Иридий

Среди тугоплавких металлов иридий занимает особое место с точки зрения его физико-химических свойств. Он имеет высокую температуру плавления (2454° С), не образует карбидов в контакте с углеродом и имеет температурную зависимость коэффициента термического расширения, одинаковую с графитом. Иридий не взаимодействует с такими металлами, как тантал и вольфрам, имеет высокую прочность и обладает высоким сопротивлением окислению [310].

Иридий и сплавы на его основе достаточно хорошо защищают графит от окисления вплоть до 2000° С; при этой температуре скорость окисления составляет 55 $мг/(см^2 \cdot ч)$.

В работе [336] приводятся сведения о получении иридия из таких металлорганических соединений, как ацетилацетонат иридия и ди- и μ-метоксибис диириди я. При исследовании термического разложения ацетилацетоната иридия температура испарителя поддерживалась в инервале 114—132° С, температура подложки изменялась от 400 до 750° С. В качестве газа-носителя применялся водород. Результаты исследований приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Осаждение иридия

Температура, °С		Время, *мин*	Давление, *мм рт. ст.*	Скорость потока соединения, *мг/мин*	Масса осадка, *мг*	Анализ осадка, мол. %		
подложки	испарителя					$Ir_{крист}$	Аморфный Ir	Неизвестная фаза
Из ацетилацетоната иридия								
400—600	114—117	50	0,2	0,20	0,2	99	—	1
600	122—124	80	0,5	0,38	—	98	—	—
650	117—120	60	0,18	0,33	0,4	25	75	—
700	117—120	60	0,2	0,17	0,8	—	95	5
700	125—132	60	0,5	0,33	?	—	100	—
700	120—123	60	0,5	—	—	85—90	10—15	—
750	120—123	60	0,2	0,33	0,2	90—95	—	5—10
750	124—131	60	0,5	—	—	—	—	—
Из ди- и μ-метоксибис диириди я								
600	107—115	115	0,5		0,5	60—65	—	35—40
600	23—122	300	0,5		0,2	90—95	—	5—10

Более чистый металлический осадок получается при высокой температуре подложки.

Результаты исследований по получению иридия из ди- и μ-метоксибис диириди я приведены в табл. 4.11. Авторы считают, что это одно из наиболее удобных соединений для получения иридия. Уже первые исследования показали, что химической кристаллизацией из металлорганических соединений могут быть получены гомогенные плотные и мягкие покрытия из иридия.

Вольфрам

Папке и Стивенсон [336] исследовали получение вольфрама из мезитилентрикарбонила вольфрама при общем давлении в камере от 0,2 *мм рт. ст.* и ниже. Авторы считают, что мезити-

Таблица 4.12

Осаждение вольфрама термическим разложением и водородным восстановлением мезитилентрикарбонила вольфрама [336]

Температура, °С		Время, *мин*	Давление, *мм рт. ст.*	Скорость потока металлорганического соединения, *мг/мин*	Отношение водорода к металлорганическому соединению	Содержание H_2O, мол. %	Масса осадка, *мг*	Анализ осадка, мол. %		
подложки	испарителя							W	γ-W_2C	Неизвестная фаза
375	115—119	79	0,18	4	34	2,0	45,9	10	70	20
450	114—115	108	0,18	3	45	2,1	48,4	85	15	—
450	130—133	110	0,005—0,020	3	0	0	49,9	10	—	90
450—550	176—178	26	0,007	—	0	0	0,8	60	20	20
550	92—99	60	0,17	2	97	2,0	6,5	95	5	—
550	92—99	60	0,18	2	97	1,9	3,3	80	15	5
550	111—118	71	0,19	4	38	0	41,6	60	40	—
550	113—116	95	0,16	3	19	0	38,6	90	10	—
550	115—118	49	0,18	6	25	2,0	42,4	90	10	—
550	127—135	95	0,005—0,020	3	0	0	49,7	—	90	10
735	126—132	81	0,010—0,025	4	0	0	51,0	15	10	75

лентрикарбонил вольфрама является одним из перспективных соединений для получения вольфрама. Он легко испаряется и хорошо транспортируется газом-носителем, а также стабилен при нагреве и имеет достаточно низкую температуру осаждения с высоким выходом чистого металла.

В качестве газа-носителя использовали аргон, влажный и сухой водород. Молярное отношение водорода к металлорганическому соединению поддерживалось от 19 до 97, содержание водяных паров в водороде составляло 2 мол. %. Было установлено, что основными параметрами процесса являются температура подложки и состав газовой смеси.

Данные по исследованию процесса осаждения вольфрама из мезитилентрикарбонила вольфрама приведены в табл. 4.12.

При температуре 550° С и использовании влажного водорода покрытие содержало до 95% W. Применение аргона и сухого водорода повышало чистоту металла. Использование в качестве газа-носителя аргона повышало хрупкость осадка по сравнению с покрытиями, полученными во влажном водороде. При температуре ниже 450° С осадок содержал до 80% порошкообразного вольфрама. Основной примесью в осадках является γ-W_2C. Для увеличения чистоты металла увеличивают отношение водорода к металлорганическому соединению. Авторы считают, что наиболее чистый вольфрам получается при низкой скорости осаждения и отношении водорода к металлорганическому соединению от 45 до 97.

Молибден

Авторы работы [336] получали молибден из легколетучего бензентрикарбонила молибдена при 350—550° С. В большинстве опытов применяли влажный водород. Установлено, что основной примесью в осадке является MoC.

В табл. 4.13 приведены условия и результаты экспериментов.

При использовании сухого водорода содержание молибдена составляло от 92 до 95%, карбида ~2% и неизвестного соединения ~2%. Использование сухого водорода вместо влажного улучшает свойства покрытий.

Несмотря на то, что водородным восстановлением бензентрикарбонила молибдена можно получать достаточно чистый осадок молибдена, возможности широкого использования метода ограничиваются малой стабильностью соединения и низкой температурой разложения (75° С). Соединение необходимо хранить в темноте в инертной атмосфере, чтобы предотвратить разложение.

Лучшие результаты дает использование мезитилентрикарбонила молибдена. Оптимальная температура получения металлического покрытия в этом случае составляет 350° С. При температуре 350° С и использовании сухого водорода получают

Таблица 4.13

Осаждение молибдена из бензентрикарбонила молибдена [336]

Температура, °С		Время, *мин*	Давление, *мм рт. ст.*	Скорость потока металлсодержащего соединения, *мг/мин*	Состав среды		Масса осадка, *мг*	Состав осадка, мол. %		
подложки	испарителя				Отношение H_2/Me—O	H_2O, мол. %		Mo	MoC	Неизвестная фаза
480	111—123	101	0,025	?	0	0	0,9	15	18	?
480	107—114	94	0,14	?	0	0	1,1	20	55	25
480	77—88	180	0,035—0,06	?	0	0	2,5	25	75	—
480	73—82	263	0,14	0,7	20	0	5,8	40	55	5
350	70—79	180	0,17	0,7	1	0	10,8	5	95	—
250	73—79	180	0,19	0,8	1	0	13,1	5	95	—
550	76—80	180	0,14	?	—	—	2,4	10	90	—
550	75—83	180	0,17	?	—	0	5,0	—	50	?
550	69—73	180	0,17	0,3	200	2,1	6,2	95	5	—
350	72—75	180	0,18	0,9	100	1,8	12,6	~98	2—3	—
450	71—75	300	0,18	0,3	300	2,0	9,0	~98	—	1
550	72—75	180	0,17	0,6	200	0	6,5	92	2	?

Таблица 14.4

Осаждение молибдена из мезитилентрикарбонила молибдена [336] (время осаждения 45 *мин*)

Температура, °С		Давление, *мм рт. ст.*	Скорость потока Mo—O, *мг/мин*	Масса осадка, *мг*	Состав осадка, мол. %			
подложки	испарителя				Mo	β-Mo_2C	α-MoC_x	Неизвестная фаза
450	100—102	0,3	0,8	17,0	—	—	100	—
400	100—105	0,5	4,9	21,6	20—25	—	75—80	—
350	103—105	0,5	5,6	24,3	95	5	—	—
290	113—114	0,5	8,0	38,0	В основном аморфный			
500	109—112	0,5	7,3	34,3	1—15	—	~90	—
550	103—118	0,5	9,3	26,0		—	100	—
600	112—113	0,5	10,0	5,1	25—40	—	60—75	—
650	113—115	0,5	10,1	12,4	1—30	—	—	~90
325	101—105	0,5	3,3	20,5	В основном аморфный			
350	106	0,7	6,7	25,5	95—100	—	—	—
350	105—108	1,0	6,7	29,2	90—95	—	5—10	—
					5—10	—	90—95	
350	103—110	0,5	7,3	28,0	~60~80	~10~20	~10—20	—
450	106—109	0,5	6,9	28,2	95	5	—	—
550	101—110	0,5	6,0	26,4	—	—	100	—
650	104—105	0,5	4,7	17,5	—	—	—	100

молибден чистотой 95%. Верхний предел давления в реакционной камере составляет 0,75 *мм рт. ст.* При использовании влажного водорода оптимальной температурой является 350—450° С. Результаты исследований по получению молибдена из мезитилентрикарбонила молибдена приведены в табл. 4.14.

Авторы работы [336] считают, что из металлорганических соединений можно получать большинство металлов, а при определенных условиях карбиды и окислы. Однако приготовление соединений оказывается очень дорогой операцией и поэтому широкое применение их пока ограничено.

МЕТОДЫ ПОНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Одним из преимуществ методов кристаллизации из газовой фазы является относительно невысокая температура процесса. Обычно термическое разложение карбонилов металлов проводят при температуре от 200 до 700° С, водородное восстановление фторидов — от 400 до 1000° С, хлоридов — от 500 до 1500° С и т. д. Однако в некоторых случаях возникает необходимость осаждения тугоплавких металлических покрытий при температуре более низкой, даже при комнатной, с сохранением при этом достаточно высокой прочности сцепления покрытия с подложкой. Такие требования выдвигаются часто некоторыми областями микроэлектроники, например в случае осаждения покрытий на материалы с относительно низкой температурой плавления (легкоплавкие стекла и др.). Это требование может возникать и в том случае, когда недопустимы изменения механических свойств материала-основы в процессе нанесения покрытия, или из-за термической нестабильности материала-основы. Необходимость в снижении температуры осаждения возникает также при получении пленок тугоплавких металлов, не загрязненных материалом подложки. Требование проведения кристаллизации из газовой фазы при относительно низкой температуре сужает область применения этого метода.

До сих пор проблеме снижения оптимальной температуры получения покрытий тугоплавких металлов при кристаллизации из газовой фазы уделялось мало внимания. Одной из удачных попыток решения этой задачи является усовершенствованный «сандвич-метод» [133], позволяющий значительно снизить нижний температурный предел процесса.

Как известно [205], при протекании химической реакции энергия активации гомогенного процесса выше, чем гетерогенного, вследствие чего реакция в объеме протекает при более высокой температуре, чем на поверхности. Это обстоятельство может быть использовано для снижения температуры получения тугоплавких металлических покрытий из газовой фазы

[133]. Перед покрываемой поверхностью на небольшом расстоянии, порядка 0,5—1 *см,* (оптимальное расстояние зависит от конкретных условий эксперимента) располагают металлическую сетку, нагреваемую индукционным или каким-либо другим способом. Сетка служит для предварительного подогрева пропускаемого через нее металлсодержащего соединения (рабочей паро-газовой смеси) до относительно высокой температуры; для пентахлорида молибдена она равна 800—900° С.

Критерием, ограничивающим верхний температурный предел нагрева газовой смеси, является протекание гомогенной реакции. При попадании молекул на подложку, которая имеет более низкую температуру, чем температура газа, будет происходить процесс теплообмена между молекулами металлсодержащего соединения и подложкой и химическая реакция, ведущая к получению металлического покрытия. Если время протекания химической реакции мало, и молекулы еще будут иметь энергию, превышающую энергию активации гетерогенного процесса, металлическое покрытие может быть осаждено при довольно низкой температуре подложки. Водородное восстановление пентахлорида молибдена обычно проводят при температуре выше 500° С, предварительный нагрев паро-газовой смеси дает возможность проводить осаждение при температуре подложки 390—500° С. Это позволяет существенно расширить число материалов, на которые можно наносить тугоплавкие покрытия. Этот метод нашел применение в микроэлектронике [133] и следует полагать, что дальнейшая разработка его позволит расширить область применения покрытий, полученных кристаллизацией из газовой фазы. Использование электростатического поля и газовых добавок, в особенности служащих катализаторами процесса, также способствует снижению температуры.

Однако все известные способы не позволяют снизить температуру получения тугоплавких покрытий до комнатной. Возможно, проблема эта может быть решена, если удастся найти легколетучие металлсодержащие соединения, дающие возможность получить тугоплавкие металлические покрытия при температуре пиролиза ниже 150—200° С. Такие соединения в настоящее время мало изучены.

Однако не следует считать, что это ограничение метода является непреодолимым. Существуют другие принципиальные возможности нанесения покрытий при низкой, вплоть до комнатной, температуре.

Высокочастотное поле

Процессы диссоциации металлсодержащих соединений происходят в результате тепловых, световых, рентгеновских, ультразвуковых и других воздействий. Пары соединения при этом

ионизируются, и образовавшиеся ионы металла увлекаются на подложку электростатическим полем.

Эффективность высокочастотной ионизации карбонилов тугоплавких металлов в электростатическом поле для получения металлических пленок на холодной подложке была впервые показана в работах [20, 21]. Авторы исследовали осаждение Mo, W и Fe при разложении паров соответствующих карбонилов и паров ферроцена. Для ионизации паров металлсодержащих соединений применяли высокочастотный генератор мощностью 300 *вт* и частотой 44 *Мгц*.

Скорость осаждения металла и содержание примесей в нем очень сильно зависели от геометрии вакуумной камеры, взаимного расположения индуктора и электронов и других факторов. Как показано в работе [21], эффективность процесса осаждения покрытия увеличивается при расположении образца-катода внутри индуктора. Пары металлсодержащего соединения должны поступать непосредственно к покрываемой поверхности. Авторы считают, что производить ионизацию паров карбонила до поступления их в реакционную камеру нецелесообразно из-за возможной рекомбинации ионов, а также вследствие осаждения металла на стенках паропровода. Лучшие результаты в данной работе были получены при подаче положительного потенциала на индуктор и стенки камеры.

Исследование зависимости скорости осаждения металла при комнатной температуре от потенциала на катоде показывает, что с повышением потенциала скорость роста слоя покрытия увеличивается, вероятно, за счет уменьшения рассеяния ионов металла. Однако увеличение потенциала выше 2 *кв* ведет к снижению скорости осаждения металла на катоде. Авторы работ [20, 21] объясняют это возрастающим катодным распылением металла. С увеличением скорости испарения карбонила скорость роста слоя возрастает. Полученные этим методом пленки Mo и W содержали значительное количество углерода 0,8—2 вес. %. Рентгенографически обнаружены карбиды Mo_2C и W_2C, наличие которых обусловливало высокую микротвердость покрытий (390—1470 *кгс/мм²*).

По данным работы [21] прочность сцепления покрытий в значительной мере зависит от потенциала катода и при потенциале <250 *в* прочность сцепления невысока. Проведенные исследования показали перспективность метода высокочастотной ионизации для получения металлических пленок, причем не только из карбонилов, но и из других, более прочных соединений (например, разложением ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, который не диссоциирует до 900° К].

Совершенствование метода продолжено авторами работы [140]. Так как осаждение пленок (хотя и содержащих большое число примесей) происходит даже на холодную подложку, можно ожидать, что проведение процесса термического разло-

жения карбонилов металлов в высокочастотном поле позволит при существенном снижении оптимальной температуры получать металлические пленки хорошего качества. Установка для проведения процесса термического разложения карбонила молибдена в высокочастотном поле состоит из вакуумной камеры для термического разложения карбонилов, высокочастотной си-

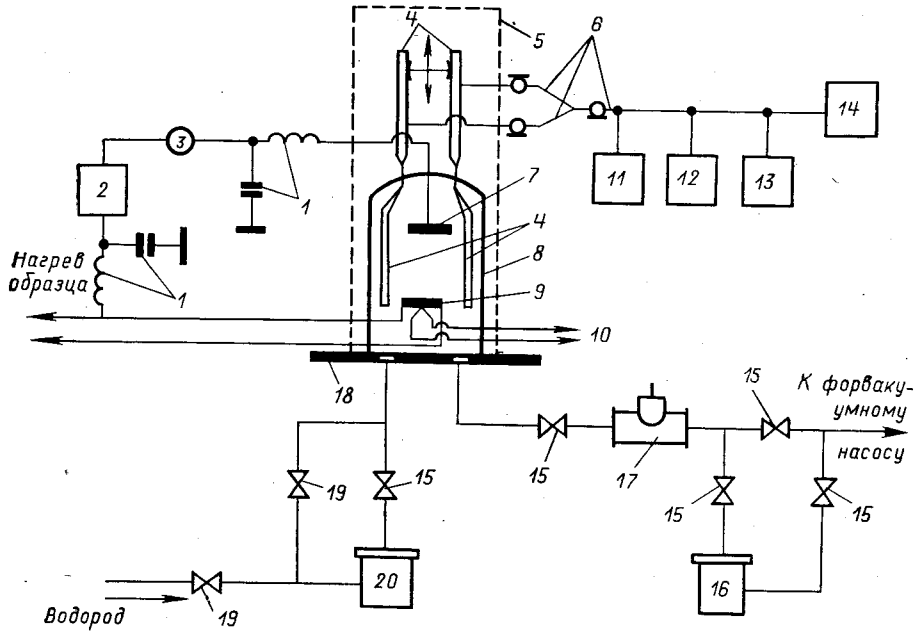


Рис. 4.10. Схема установки для проведения процессов термического разложения карбонилов металлов в высокочастотном поле:

1 — фильтр; *2* — УИП-1; *3* — измеритель тока; *4* — резонансный контур; *5* — экран; *6* — фидерный тракт; *7* — анод; *8* — стеклянная вакуумная камера; *9* — образец; *10* — термопара; *11* — амплитудный детектор; *12* — частотомер Ч3-4А; *13* — анализатор спектра С4-5; *14* — ВЧ-генератор ЛД1-0,6; *15* — клапан; *16* — диффузионный насос; *17* — азотная ловушка; *18* — корпус; *19* — вентиль; *20* — контейнер.

стемы, источника постоянного напряжения и комплекса измерительной аппаратуры (рис. 4.10). Вакуумная камера состоит из собственно реакционной стеклянной камеры с высоковольтными и высокочастотными вводами, контейнера-испарителя карбонила молибдена, системы улавливания непрореагировавших остатков соединения и продуктов реакции и откачивающей вакуумной системы. В случае необходимости (например, для увеличения массового потока паров карбонила) можно использовать систему напуска газа-носителя (водорода, аргона и др.).

Высокочастотная система состоит из генератора типа ЛД1-06, работающего на частоте 40,68 *Мгц*, с плавной регулировкой мощности до 630 *вт*, резонансного контура высокой

добротности и фидерного тракта для передачи мощности от источника к контуру. Резонансный экранированный контур состоит из отрезка двухпроводной линии переменной длины, один конец которой закорочен, а другой нагружается либо емкостью, либо индуктивностью. Контроль амплитуды, частоты и спектра ионизирующего напряжения осуществляется с помощью откалиброванного амплитудного детектора, электронно-счетного частотомера типа Ч3-4А и широкодиапазонного анализатора спектра С4-5. Значение напряженности электрического высокочастотного поля в пространстве между емкостными пластинами в процессе эксперимента изменяется в пределах от 0 до 2,5 *в/см*. Для создания электростатического поля авторами использован универсальный источник питания УИП-1. Молибденовые пленки осаждались на подложку из медной фольги толщиной 100 *мкм*. Нагрев образца осуществлялся прямым пропусканием тока от стабилизированного источника питания. Температура подложки измерялась с помощью Pt—(Pt+20% Rh) термопары, спай которой после каждого эксперимента обрабатывался разбавленной азотной кислотой для удаления молибденового осадка. Термостатирование контейнера с карбонилом молибдена обеспечивало стабильность массового потока паров карбонила, давление которых в реакционной камере с помощью откалиброванной диафрагмы регулировалось в пределах ($2 \div 5 \times \times 10^{-2}$ *мм рт. ст.* Отделение пленок от медной подложки осуществлялось путем травления в хромовом растворе (CrO_3 + +5% H_2SO_4. Полученные пленки исследовались химическим, металлографическим, рентгеновским и электронографическим методами.

Для количественной оценки влияния высокочастотной ионизации были исследованы процессы термического разложения карбонила молибдена в обычных условиях, в электростатическом поле и при одновременном наложении электростатического и высокочастотного полей. На рис. 4.11 представлены результаты измерений температурной зависимости скорости осаждения пленок в этих процессах. При отсутствии высокочастотного и электростатического полей скорость роста пленок в интервале 200—400° С экспоненциально зависит от температуры подложки. Энергия активации процесса здесь составляет 7—9 *ккал/моль* (область химического процесса). Затем с увеличением температуры до 500° С процесс переходит в диффузионную область и скорость нарастает медленно. Уменьшение скорости осаждения выше 800° С связано с протеканием реакции в объеме. Содержание углерода и кислорода в пленке (рис. 4.12, 4.13) резко снижается с ростом температуры до $3 \cdot 10^{-3}$ вес. % С и $< 5 \times \times 10^{-3}$ вес. % O_2. Содержание других примесей внедрения (H_2, N_2) не превышает $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ вес. %. Термическая диссоциация карбонила молибдена в электростатическом поле по данным работ [138, 140] позволяет несколько снизить оптимальную

температуру осаждения металлических пленок без ухудшения их качества.

В высокочастотном поле достаточной мощности (≥ 15 *вт*) происходит интенсивная ионизация паров карбонила с образованием заряженных комплексов (в области давлений пара карбонила 10^{-2}—10^{-1} *мм рт. ст.* зажигается разряд во всем реак-

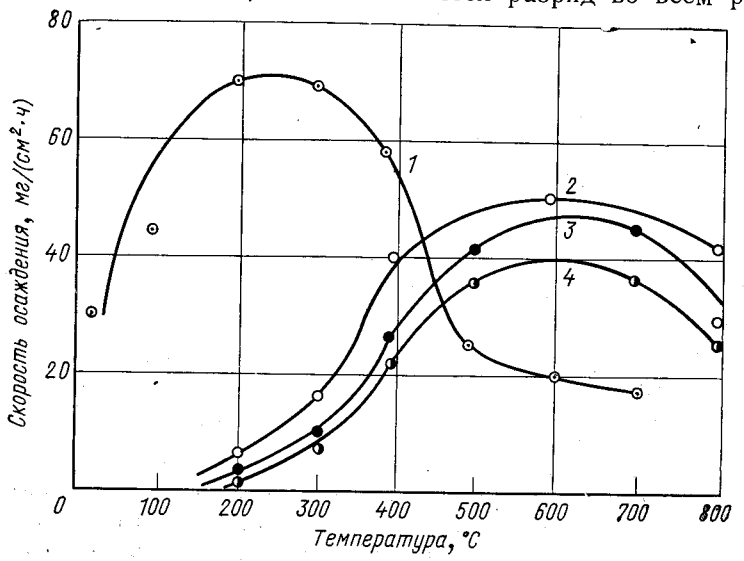


Рис. 4.11. Температурная зависимость скорости осаждения молибдена:

1 — одновременное действие высокочастотного (E=20 *в/см*) и электростатического полей (на образце V= —400 *в*); *2* — электростатическое поле (на образце V= —400 *в*); *3*— термическое разложение без поля; *4*— электростатическое поле (на образце V= +400 *в*).

ционном объеме). Одновременное наложение высокочастотного и электростатического полей в температурном интервале 20—300° С приводит к резкому увеличению скорости осаждения на катоде (см. рис. 4.11, кривую *1*). Скорость осаждения увеличивается с повышением температуры подложки, достигая максимума при 200—220° С. Температурная зависимость скорости осаждения в этой области описывается экспонентой. Энергия активации процесса составляет 1,5—2 *ккал/моль*, *т. е.* значительно ниже энергии активации пиролиза $Mo(CO)_6$ без наложения поля. При температуре выше 350—400° С существенную роль начинает играть гомогенное разложение карбонила молибдена, при этом скорость осаждения снижается даже по сравнению с обычным пиролизом.

В высокочастотном поле на аноде также получаются металлические пленки (хотя и значительно меньшей толщины) при температуре подложки от 20 до 100° С, что, вероятно, связано с термическим разложением активированных молекул. При про-

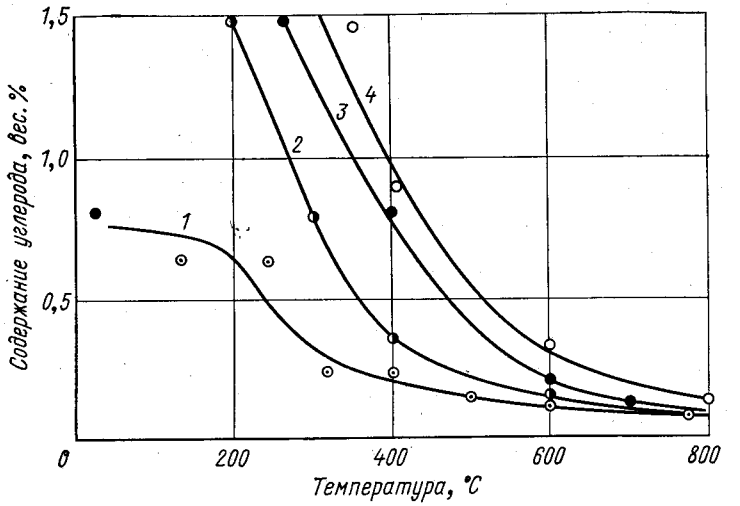


Рис. 4.12. Зависимость содержания углерода в металле от температуры подложки (обозначения те же, что на рис. 4.11).

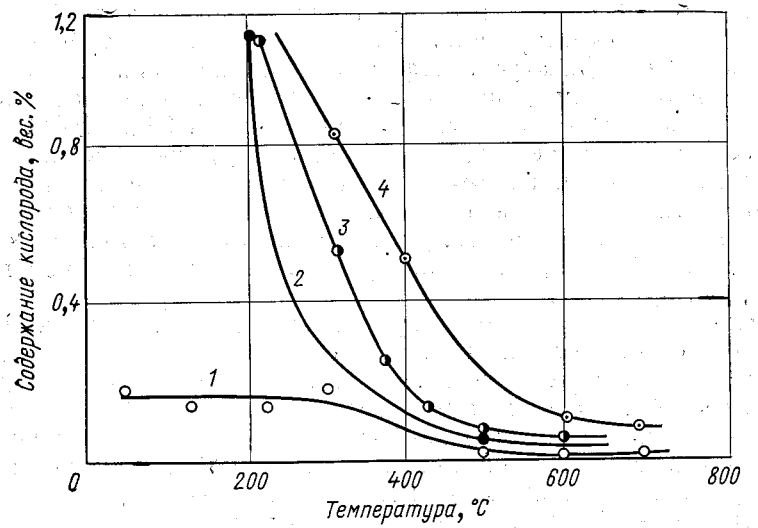


Рис. 4.13. Зависимость содержания кислорода в металле от температуры подложки (обозначения те же, что на рис. 4.11).

ведении процесса пиролиза в высокочастотном поле ионизуются не все молекулы карбонила, некоторое количество их находится в возбужденном состоянии. Поэтому в газовой фазе существуют не только заряженные комплексы, но и возбужденные молекулы, и осаждение металла происходит как за счет создания направленного к подложке потока ионов, так и в результате термической диссоциации возбужденных молекул карбонила. Поскольку таким молекулам сообщена дополнительная энергия, термическая диссоциация их происходит со значительно меньшей энергией активации.

Результаты экспериментов позволяют утверждать, что процесс термического разложения карбонила молибдена в высокочастотном поле эффективен при температуре от комнатной до 400 °С, при которой скорость осаждения значительно выше, чем при обычном пиролизе. Так как гомогенное разложение в этом случае начинается при более низкой температуре, применение высокочастотного поля, очевидно, будет полезно в случае получения порошков тугоплавких металлов осаждением из газовой фазы.

Как видно из рис. 4.12 и 4.13 (кривые *1*), наложение высокочастотного поля позволяет существенно уменьшить содержание примесей в металле, особенно при проведении процесса в области температур 200—400° С, в которой в случае обычного пиролиза содержание углерода и кислорода довольно велико. Содержание других примесей внедрения (H_2, N_2) при этом не превышает 10^{-2}—10^{-3} вес. %. По данным рентгеновского анализа в молибденовых пленках, полученных в высокочастотном поле при температуре выше 100° С, отсутствуют карбидные и окисные фазы. Электронографические исследования показывают, что наряду с молибденом в пленках имеется некоторое количество карбида Mo_2C, если температура была от 20 до 100° С. При более высокой температуре подложки обнаруживается только чистый молибден. При термическом разложении карбонила молибдена в отсутствие полей карбид молибдена образуется в значительных количествах вплоть до температуры подложки 400—450° С [111], т. е. при температуре на 200—300° выше, чем в высокочастотном поле.

Следовательно, процесс пиролиза карбонила молибдена в высокочастотном поле позволяет значительно уменьшить содержание в осаждаемом металле примесей углерода и кислорода. Возможный механизм этого явления заключается либо в ионизации входящих в состав карбонила групп CO [21], либо, что более вероятно, в уменьшении парциального давления окиси углерода над осаждаемой поверхностью вследствие отрыва нейтральных CO-групп при ионизации паров карбонила [138].

Механизм процессов диссоциации металлсодержащих соединений в высокочастотном поле изучен пока недостаточно. Используемая частота (~40 *Мгц*) мала для того, чтобы молекулы

соединения приобрели энергию, достаточную для диссоциации. Для того чтобы произошла диссоциация даже таких непрочных соединений, как карбонилы металлов, необходима более высокая частота (например, жесткое γ-излучение).

Для объяснения влияния высокочастотного поля на процесс диссоциации металлсодержащих соединений предложен следующий механизм. Если в реакционном объеме существует некоторое количество электронов (возникших в результате авто- или термоэлектронной эмиссии), то при достаточно высокой напряженности высокочастотного поля они могут приобрести энергию, превышающую энергию ионизации соединения. Протекающий таким образом лавинообразный процесс приведет к зажиганию в реакционном объеме разряда, стабилизируемого высокочастотным полем. Приложенный к покрываемой поверхности отрицательный потенциал способствует тому, что поток металлсодержащих ионов падает на поверхность, на которую происходит осаждение металла. Таким образом, механизм разложения карбонилов металлов в высокочастотном поле во многом сходен с механизмом диссоциации этих соединений под действием электронного удара.

На основе предлагаемого механизма, вероятно, можно объяснить многие особенности протекания процессов кристаллизации из газовой фазы в высокочастотном поле. В частности, если в области низкой температуры процесса пиролиза карбонилов молибдена и вольфрама содержание примесей (C и O_2) в слое определяется в основном неполной десорбцией с поверхности фрагментов типа $Me(Co)_i$ ($i \leqslant 6$) и $Me(CO)_iC$ ($i \leqslant 5$) (см. гл. 5), то уменьшение содержания примесей в молибдене, полученном разложением в высокочастотном поле [140], связано с более полной диссоциацией этих фрагментов.

В последнее время появилось большое число работ, посвященных использованию высокочастотного разряда и ионных пучков для получения тонких пленок различных тугоплавких материалов [38, 149, 150]. Для осаждения пленок Al_2O_3 и TiO_2 использовались элементоорганические соединения: триизопропоксиалюминий $(C_3H_7O)_3Al$ и циклопентадиенилтриэтоксититан $C_5H_5Ti(C_2H_5O)_3$. Блок-схема используемой в этом процессе установки примерно такая же, как и в работе [140]. Разряд возбуждается в камере из молибденового стекла генератором мощностью 200 *вт*, работающим на частоте 40 *Мгц*. Авторами установлено, что свойства пленок, осажденных из ионных пучков, приближаются к свойствам компактных материалов Al_2O_3 и TiO_2.

В области газового разряда образуются пленки с большим содержанием углерода. Предполагается, что использованная в экспериментах энергия высокочастотного газового разряда была недостаточной для разрыва углеродных связей в молекулах исходных соединений, поэтому часть углерода оставалась в пленке.

Бомбардировка поверхности ионами при осаждении металла из ионных пучков способствует более полному протеканию процесса разложения и повышению качества пленок. При правильном подборе исходных металлсодержащих соединений использование высокочастотного разряда и ионных пучков может явиться эффективным способом получения пленок тугоплавких металлов.

Электронный удар

Весьма многообещающим является развитый в последнее время метод получения металлических и неметаллических покрытий разложением металлсодержащих соединений с помощью электронного пучка или другого ионизирующего излучения [38, 230, 258, 311]. Молекулы металлсодержащего соединения, адсорбированные на холодной подложке, в результате возбуждения, вызванного электронным ударом, диссоциируют с образованием металлического компонента в виде твердого осадка и летучих продуктов, удаляемых из зоны реакции.

Этот метод имеет некоторые преимущества перед термическим разложением (восстановлением) и может найти широкое применение в микроэлектронике. К преимуществам его следует отнести [34, 38, 258] возможность получения проводящих пленок заданной формы путем использования сканирующего электронного луча, который может быть сфокусирован до десятых долей микрона. Появляется возможность получения металлов, обладающих высокой упругостью пара, или таких, которые плавятся на нагретой подложке. Путем поочередной подачи паров металлсодержащих соединений можно получить многослойные металлические (и неметаллические) осадки. Весь технологический процесс может быть полностью автоматизирован, так как электронный луч легко поддается управлению.

Схема экспериментальной установки, предназначенной для получения пленок путем диссоциации металлсодержащих соединений под воздействием электронного пучка, приведена, например, в работе [35]. Вакуумную камеру с помощью диффузионного насоса и ловушки, охлаждаемой жидким азотом, откачивают до давления 10^{-6}—10^{-7} *мм рт. ст.* Электронная пушка, представляющая собой обычный триод с ускоряющим напряжением 200—600 *в*, обеспечивает получение электронного пучка с плотностью тока до 1,5 *ма/см*^{2} в пятне диаметром около 2 *мм*. Температура испарителя металлсодержащего соединения, который представляет собой медный цилиндр, регулируется с помощью нихромового нагревателя, расположенного на внешней стороне цилиндра. Предусмотрено регулирование температуры подложки как выше, так и ниже комнатной (с помощью жидкого азота). Например, в работе [35] температура подложки регулировалась в пределах $-40 \div +170°$ С. Для предотвращения попадания на подложку паров масла или других органических паров в непосредственной близости от подложки располагают охлаждаемые жидким азотом экраны.

Число металлических соединений, подвергавшихся облучению электронами низких энергий с целью получения пленок, пока весьма ограничено.

В работах [38, 258, 259] исследована возможность получения тонких полимерных пленок и металлических пленок Sn и Pb путем электронной бомбардировки. Пленки олова осаждались на полированные кварцевые подложки в процессе разложения дихлорида олова $SnCl_2$ (точка плавления 623° С) и тетрабутила олова $Sn(C_4H_9)_4$ (точка плавления 145° С при давлении 100 *мм рт. ст.)*. Разложением $SnCl_2$ были получены пленки металлического олова при температуре испарителя 190° и потоке электронов 0,1 *электрон/(Å*$^2 \cdot$ *сек)*. В этих условиях скорость роста пленки составляла 0,5 Å/*сек* и в интервале $-90 \div +30°$ С зависела от температуры подложки.

Экспериментально было обнаружено, что скорость роста пленок обычно уменьшается с увеличением температуры подложки [258]. При разложении тетрабутила олова металлических пленок получить не удалось. На поверхности образовались лишь полимерные пленки полибутила, обладающие полупроводниковыми свойствами.

Уменьшение скорости роста слоя с увеличением температуры указывает на то, что роль электронной бомбардировки не сводится только к нагреву подложки, так как при обычном термическом разложении скорость осаждения должна возрастать с увеличением температуры.

Несколько работ [34—36] посвящено исследованию процесса осаждения пленок карбида молибдена при диссоциации гексакарбонила молибдена под воздействием электронного пучка. Авторами установлено, что скорость роста пленок увеличивается линейно со временем и не зависит от энергии электронов. Увеличение температуры подложки вызывает уменьшение скорости роста пленок MoC. Предполагая, что температурная зависимость скорости роста пленок определяется временем пребывания адсорбированной молекулы на поверхности подложки, авторы работы [34] получили выражение для расчета скорости роста пленки MoC, хорошо подтверждаемое экспериментальными результатами. Получить пленки чистого молибдена не удалось.

При облучении электронами паров гексакарбонила вольфрама также образуются пленки карбида вольфрама [37]. В литературе нет сообщений о получении таким способом пленок металлов, имеющих большое сродство к углероду, с малым содержанием углерода, что, вероятно, связано с особенностями механизма диссоциации карбонильных соединений под действием электронного удара. Если же металл не образует карбидов даже при довольно значительных концентрациях углерода, методом

непосредственного разложения паров карбонилов электронным облучением можно получать металлические пленки, например, Re и, возможно, Pt, Os,Ir [37].

В работе [37] исследован процесс разложения карбонила рения $Re_2(CO)_{10}$ при температуре подложки 20—175° С под воздействием бомбардировки электронами с энергией 400—600 *эв*. Давление пара карбонила (10^{-4}—$5 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*) в реакционной камере создавалось путем нагрева контейнера с карбонилом до 40—90° С. Осаждение производилось на подложки из каменной соли, ситалла, слюды и стекла.

Электронографические исследования полученных пленок показывают, что при этом образуются слои рения. Наиболее высококачественные слои образуются на ситалле. Изучение электрических характеристик показывает, что полученные при температуре 175° С пленки толщиной более 2000 Å обладают стабильным удельным электросопротивлением и температурным коэффициентом сопротивления, что позволяет успешно использовать их в электронной технике.

Для исследования механизма процессов диссоциации металлсодержащих соединений под действием облучения электронами с малой энергией большое значение имеет масс-спектрометрический метод. Некоторые данные по масс-спектрам металлорганических соединений приведены в работе [38]. Наиболее изученными применительно к рассматриваемым в данной монографии вопросам являются масс-спектры карбонильных соединений металлов. Со времени появления одной из первых работ по масс-спектрометрии карбонилов [233] в литературе опубликовано значительное число масс-спектрометрических исследований, результаты которых хорошо согласуются [278, 339, 373—376].

Масс-спектры карбонилов тугоплавких металлов (Mo, W, Cr), полученные при энергии ионизирующих электронов 20—100 *эв*, различаются лишь по содержанию фрагментов. Влияние энергии электронов на изменение масс-спектров карбонилов металлов наиболее подробно исследовано в работе [374]. Молекулярные ионы появляются при энергиях 8,23 *эв* для $Mo(CO)_6^+$ и 8,56 *эв* для $W(CO)_6^+$ (потенциалы появления соответствующих молекулярных и осколочных ионов по данным других работ приведены в табл. 4.15). По мере увеличения энергии электронов появляются металлсодержащие осколочные ионы типа $Me(CO)_n^+ (n<5)$. При энергиях электронов выше 40—50 *эв* соотношение интенсивностей линий осколочных ионов в масс-спектрах почти не меняется (по крайней мере до $\varepsilon = 100$ *эв* [374]).

Поскольку в масс-спектрах карбонилов, полученных при низкой энергии ионизирующих электронов (табл. 4.16), преимущественно наблюдаются ионы типа $Me(CO)_n^+$ ($n \leqslant 6$), основной механизм диссоциации монометаллических карбонилов состоит в последовательном отрыве CO-групп. В подтверждение этого

Таблица 4.15

Потенциалы появления, теплота образования и возможные реакции образования основных молекулярных и осколочных ионов карбонилов молибдена и вольфрама

Ион	Потенциал появления, *эв*			Процесс	Теплота образования, *ккал/моль*		Относительное содержание ионов, % (ε=70 *эв*)
	[300]	[277]	[374]		[300]	[374]	
$Mo(CO)_6^+$	8,32	8,30	8,23	$Mo(CO)_6 \rightarrow Mo(CO)_6^+$	—27	—29	32,1
$Mo(CO)_5^+$	9,14	9,64	9,80	$Mo(CO)_5^+ + CO$	18	34	4,0
$Mo(CO)_4^+$	10,72	11,28	11,90	$Mo(CO)_4^+ + 2CO$	81	109	9,1
$Mo(CO)_3^+$	13,18	12,36	13,70	$Mo(CO)_3^+ + 3CO$	164	177	88,5
$Mo(CO)_2^+$	14,76	13,90	15,60	$Mo(CO)_2^+ + 4CO$	226	247	63,1
$Mo(CO)^+$	15,61	15,80	18,10	$Mo(CO)^+ + 5CO$	273	331	81,6
Mo^+	19,63	18,30	20,70	$Mo^+ + 6CO$	391	417	100
CO^+	—	14,15	—	—	—	—	—
MoC^+	—	—	25,0	$MoC_+ + CO_2 4CO$ (?)	—	608	25
$W(CO)_6^+$	8,43	8,46	8,56	$W(CO)_6 \rightarrow W(CO)_6^+$	—16	—12	46,5
$W(CO)_5^+$	9,21	8,97	9,80	$W(CO)_5^+ + CO$	26	43	6,1
$W(CO)_4^+$	12,05	11,82	12,70	$W(CO)_4^+ + 2CO$	120	136	52,2
$W(CO)_3^+$	13,87	13,60	14,90	$W(CO)_3^+ + 3CO$	189	213	100
$W(CO)_2^+$	16,08	16,07	17,60	$W(CO)_2^+ + 4CO$	266	302	57,4
$W(CO)^+$	18,51	18,50	20,20	$W(CO)^+ + 5CO$	348	388	64,6
W^+	22,25	20,60	22,90	$W^+ + 6CO$	461	477	63,3
WC_2O^+	—	—	25,90	$WC_2O^+ + CO_2 + 3CO$ (?)		561	11,5
WC^+	—	—	28,80	$WC^+ + CO_2 + 4CO$ (?)		654	14,2

можно привести также данные работы [278] о том, что энергия связи C—O в карбонилах молибдена и вольфрама почти на порядок больше энергии связи Me—C. К тому же заключению приходят и авторы работы [360], исследовавшие диссоциацию димерных карбонилов $Re_2(CO)_{10}$ и $Mn_2(CO)_{10}$ при бомбардировке их электронами с энергией 55 *эв*.

Энергии, необходимые для диссоциативной потери CO-групп, вычисленные по данным потенциалов появления [300], показывают, что наиболее легко происходит отрыв первой CO-группы от родительского иона. Энергия диссоциации этого процесса составляет 0,8 *эв* для $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$, в то время

Таблица 4.16

Относительная величина пиков положительных ионов (%) в масс-спектрах карбонилов молибдена и вольфрама (для молибдена $E = 50$ *эв*, $p = 5 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.*; для вольфрама $E = 40$ *эв*, $p = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.*)

n	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$Mo_2(CO)^+$	—	—	—	0,02	0,04	0,10	0,14	1,25	0,70	0,87	0,19	0,14	—	—	—
$Mo_2(CO)_nC^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,11	0,09	—	—	—
$Mo(CO)_n^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	56,5	9,01	13,5	100	72,5	72,2	87,4
$Mo(CO)_nC^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	0,44	1,09	4,33	19,8
$Mo(CO)_n^{2+}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1,15	0,72	0,6	2,29	1,93	1,07	0,07
$W_4(CO)_n^+$	0,1	3,4	0,5	0,2	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$W_3(CO)_n^+$	0,1	0,2	0,2	1,27	2,00	2,67	1,24	0,28	0,1	—	—	—	—	—	—
$W_2(CO)_n^+$	—	—	—	0,32	0,36	3,15	12,4	22,5	10,8	11,7	9,48	1,77	0,50	—	—
$W_2(CO)_nC^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3	1,01	2,12	1,86	0,90	—	—
$W(CO)_n^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	67,5	8,09	43,4	100	52,9	61,6	44,5
$W(CO)_nC^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,99	1,63	9,23	12,7
$W(CO)_n^{2+}$	—	—	—	—	—	—	—	—	0,77	0,67	0,95	1,82	1,46	0,37	—

Примечание. Дополнительные ионы: $Mo(CO)_2O^+ - 0{,}11$; $Mo(CO)C^+ - 0{,}68$; $MoO^+ - 4{,}72$; $Mo(CO)_2C^{2+} - 0{,}12$; $Mo(CO)\ C^{2+} - 0{,}49$; $MoC^{2+} - 0{,}05$; $W_4(CO)_{12}C^+ - 0{,}10$; $W_3(CO)_7C^+ - 0{,}39$; $W_3(CO)_6C^+ - 0{,}26$; $W(CO)_2O^+ - 0{,}18$; $W(CO)\ C^+ - 0{,}40$; $WO^+ - 4{,}02$; $WC_2^+ - 0{,}92$.

как энергия, необходимая для отрыва последней CO-группы, наибольшая [4,0 *эв* для $Mo(CO)_6$ и 3,7 для $W(CO)_6$].

Так как измеренный в работе [278] потенциал ионизации окиси углерода, образующейся из фрагментов, оказался равным потенциалу ионизации обычной газообразной окиси углерода, наиболее вероятно, что механизм реакции диссоциации состоит в отрыве нейтральных CO-групп:

$$Me(CO)_n + e^- = Me(CO)_{n-1}^+ + CO + 2e^- .$$

Вероятность образования в процессе диссоциации ионов типа CO^+ по реакции

$$Me(CO)_n + e^- = Me(CO)_{n-1} + CO^+ + 2e^- .$$

невелика [278].

Возможность образования при диссоциации паров ионов также маловероятна, так как в работах по изучению отрицательных ионов карбонильных соединений показано, что эффективные сечения таких процессов очень малы [339, 376].

Тот факт, что потенциалы ионизации для карбонилов металлов значительно ниже, чем для окиси углерода, означает, что при электронном ударе удаляются электроны из гибридизированных молекулярных орбиталей, имеющих металлический характер [278, 360]. Об этом же свидетельствует и то, что потенциалы ионизации карбонилов всегда выше, чем соответствующих металлов, а средняя энергия диссоциации нейтральных молекул выше энергии диссоциации ионов [278]. В этих же работах приведены некоторые другие доказательства в пользу предположения о том, что при ионизации карбонилов металлов удаление валентного электрона происходит из атома металла.

Имеются данные [374], свидетельствующие о том, что процесс фрагментации карбонилов при электронном ударе протекает с образованием атомов металла (или фрагментов) в возбужденном состоянии:

$$Me(CO)_x = (Me^+)^* + x\,CO + e^- \qquad (x \leqslant 6),$$

что, безусловно, должно обеспечивать высокую реакционную способность образующихся атомов металла и радикалов.

Предположения о единственности механизма диссоциации путем последовательного отрыва CO-групп основывались на том, что первоначально в масс-спектрах карбонилов не были обнаружены ионы, которые не образуются при такой схеме распада. Однако в работах [374, 158, 301] в масс-спектрах карбонилов обнаружены также ионы типа $Me(CO)_nC^+$ ($n \leqslant 6$) и даже $Mo(CO)_nO^+$ ($n \leqslant 2$), свидетельствующие о том, что при диссоциации карбонилов молибдена и вольфрама возможен, хотя и менее вероятен, разрыв CO-связей с отрывом CO_2-групп [374, 158], причем на основании имеющихся данных можно

предполагать, что с увеличением энергии электронов вероятность этого механизма увеличивается.

Как следует из представленных в табл. 5.2 масс-спектров, полученных при облучении металлсодержащих соединений электронами с энергией 40 и 50 *эв* [301], содержание ионов свободного металла в продуктах диссоциации гораздо выше, чем MeC^+. Это означает, что при облучении электронами карбонилов металлов должны образовываться пленки чистого металла. Однако, как уже отмечалось выше, на подложке в этом случае образуются пленки карбидов молибдена и вольфрама кубической структуры.

Исходя из строения масс-спектров, авторы работ [34, 38] приходят к заключению, что пленки карбидов образуются в основном за счет вторичных процессов взаимодействия осажденного металла с окисью углерода и возникающими при диссоциации фрагментами. В работе [38] приведены некоторые доводы в пользу этого предположения.

Из полученных авторами работы [158] данных по масс-спектрам карбонилов молибдена и вольфрама при энергиях электронов до 100 *эв* следует, что с ростом энергии электронов увеличивается интенсивность ионного тока MeC^+ (по отношению к Me^+), что, вероятно, обусловлено повышением интенсивности процесса диссоциации с отрывом CO_2-групп. Поэтому возможный механизм образования пленок карбидов металлов при облучении соответствующих карбонилов может включать интенсивный разрыв С—О связей при больших энергиях электронов. К сожалению, масс-спектры карбонилов, соответствующие энергиям электронов 250—600 *эв*, в настоящее время отсутствуют. Получение этих данных, несомненно, позволит глубже понять механизм образования металлических пленок при облучении карбонильных соединений электронами низких энергий.

Более подробная, чем в работе [34], теория скорости роста пленок, образующихся в результате электронной бомбардировки, развита в работе [259] на основе простой модели.

Механизмы образования пленок при облучении электронами и при термическом разложении (восстановлении) различаются. Термическое разложение происходит в тот момент, когда колебательная энергия молекулы в основном электронном состоянии превосходит энергию связи. При облучении электронами молекула переходит в возбужденное состояние и распадается при относительно низкой температуре подложки. Явление возбуждения так же, как и ионизация, играет важную роль в процессах диссоциации.

Исследований по получению металлических пленок при диссоциации металлсодержащих соединений под воздействием низкоэнергетических электронов проведено пока еще мало, чтобы можно было судить о механизме и деталях процесса. Однако этот метод уже используют для получения покрытий при относительно низкой температуре. Теоретически показано, что метод пригоден для многих металлов, включая тугоплавкие.

В некоторых случаях преимущество перед описанным методом, вероятно, будет иметь способ облучения паров соединений ультрафиолетовым или другими видами излучения. Например, имеются данные о возможности получения хромовых покрытий облучением паров карбонила хрома [321].

Сообщается также, что температура начала разложения кремний- и алюминийорганических соединений в процессе получения SiO_2 и Al_2O_3 может быть снижена при подсветке реакционного объема излучением ртутной лампы [103, 104].

Тлеющий разряд

Использование тлеющего разряда в процессах кристаллизации из газовой фазы может способствовать ускорению процессов, осуществлению их при пониженной температуре, улучшению качества осаждаемых слоев и т. д. Известно, что тлеющий разряд применяют для увеличения эффективности крекинга метана, разложения и синтеза аммиака и т. д.

Были попытки использовать тлеющий разряд для азотирования и цементации стали [6, 28, 29]. При оптимальных режимах тлеющего разряда процессы насыщения протекают быстрее, чем при использовании других методов. Ускорение процессов объясняют [6] ионизацией газовой среды.

В данном разделе рассмотрено влияние тлеющего разряда на процессы получения тугоплавких металлов и соединений при осаждении из газовой фазы.

В работе [170] описана установка для силицирования тугоплавких металлов (Mo, W, Nb и Ta) в тлеющем разряде в парах четыреххлористого кремния и водорода. Осаждение кремния проводилось в реакционной камере, изготовленной из молибденового стекла с системами подачи водорода и $SiCl_4$. Газообразные продукты реакции откачивали вакуумным насосом. Особенностью установки является устройство для поддержания тлеющего разряда в реакционной камере. Молибденовый анод и подставка-катод впаяны в камеру на расстоянии 12—16 *мм* друг от друга. Образец располагается на катоде. Процесс проводят при давлении в камере 20—40 *мм рт. ст.*, температуре подложки 1000° К и расходе газов не более 0,5 *л/мин*. В таком вакууме тлеющий разряд горит при напряжении 500—700 *в* и нагрев образца происходит вследствие ионной бомбардировки катода. При этом, если форма катода такова, что катодная часть тлеющего разряда охватывает только образец и подставку, можно достичь довольно быстрого и равномерного разогрева образца (для получения температуры 1000—1200° С необходима плотность тока 100—150 $ма/см^2$), почти полностью устранив нагрев стенок и деталей камеры. К преимуществам этого метода

следует отнести также возможность предварительной очистки поверхности покрываемого изделия от окисных и других загрязнений катодным распылением и водородным восстановлением, что существенно улучшает сцепление покрытия с основой.

Как показали исследования [170], на скорость насыщения образца кремнием в тлеющем разряде существенное влияние оказывают его температура, давление в камере, соотношение парциальных давлений паров хлорида и водорода и др.

Проведение процесса в тлеющем разряде при определенных условиях позволяет существенно увеличить его скорость по сравнению с другими способами, такими, как силицирование из газовой фазы, вакуумное силицирование, силицирование с активирующими добавками. Так, в процессе силицирования молибдена при температуре 1000° С в тлеющем разряде покрытие толщиной 25 *мкм* образуется в течение 5 *мин,* в то время как при вакуумном силицировании при этой температуре скорость насыщения чрезвычайно низка.

Таким образом, получение покрытий в тлеющем разряде позволяет существенно снизить температуру процесса при сохранении высокой скорости осаждения. Поэтому применение этого процесса особенно эффективно в тех случаях, когда покрытие необходимо нанести на изделие при температуре ниже температуры рекристаллизации для сохранения механических свойств основы (например, при нанесении силицидных покрытий на различные марки сталей).

Значительное ускорение процессов кристаллизации из газовой фазы в тлеющем разряде обусловлено, вероятно, как ионизацией газовой рабочей смеси, так и активацией поверхности, на которую происходит осаждение.

В некоторых работах [25, 184] отмечается влияние нагрева подложки в тлеющем разряде на увеличение коэффициентов диффузии материала образца, что обусловлено, по мнению авторов, образованием различного рода дефектов при бомбардировке поверхности металла ионами. Особенности процессов диффузионного насыщения из газовой фазы в тлеющем разряде подробно рассмотрены в работе [184]. Показано, что в тлеющем разряде можно успешно осуществлять различные виды химико-термической обработки металлов: борирование, алитирование, цементацию, титанирование, силицирование, азотирование и др. [6, 28, 29, 169—175].

В работе [174] установлена возможность осаждения слоев чистых металлов Mo и W разложением их хлористых соединений в тлеющем разряде.

По данным Кузнецова и Бабад-Захряпина [116], исследовавших характеристики тлеющего разряда в парах пентахлорида ниобия при температуре катода 200—1400° С и давлении 4—10 *мм рт. ст.*, в плазме тлеющего разряда происходит разложение $NbCl_5$ на низшие хлориды и ниобий и при температуре катода 1200—1400° С возможно осаждение пленок металлического ниобия.

В ряде работ [116, 174] было показано, что применение тлеющего разряда при разложении хлоридов тугоплавких металлов не только приводит к снижению температуры процесса получения покрытий, но и существенно влияет на свойства образованных слоев.

Тлеющий разряд оказывает влияние на плотность покрытий. Было установлено, что при осаждении Nb из его пентахлорида в тлеющем разряде на графитовую подложку энергия активации процесса диффузии углерода через карбидный слой выше, чем для покрытий, полученных без наложения тлеющего разряда. Авторы [116] связывают это с получением менее дефектной структуры покрытий. В тлеющем разряде наблюдается иная, чем при термическом разложении и водородном восстановлении хлоридов молибдена и вольфрама, закономерность появления текстур в покрытиях [116].

При науглероживании Mo, W и Nb в тлеющем разряде из метансодержащей среды было установлено, что в зависимости от удельной мощности разряда изменяется как скорость, так и характер диффузионного насыщения [169—175].

Ионная бомбардировка в тлеющем разряде поверхности карбидов Mo, W, Ta и Nb приводит к уменьшению содержания углерода в поверхностном слое, а при соответствующих мощностях разряда — и к образованию на карбидах металлического слоя толщиной в несколько десятков микрон. Разложением хлористых соединений в тлеющем разряде можно получать и сложные комплексные покрытия, например осаждение на ниобии слоя молибдена с последующим его силицированием [174].

В работах [171, 183] отмечается существенное увеличение разницы в скоростях процессов, протекающих в тлеющем разряде и в обычных условиях с понижением температуры. Например, при температуре 1200° С скорость плазмохимического силицирования примерно в 10 раз выше скорости обычного насыщения кремнием, при температуре 1100° С она увеличивается в 23 раза, а при температуре ниже 1000° С эффективное силицирование возможно лишь в тлеющем разряде.

Таким способом можно осуществить силицирование даже при температуре 400° С, что, по мнению авторов работ [171, 183], можно объяснить как снижением энергетического барьера протекания химических реакций на границе раздела газ — металл, так и существенным ускорением диффузионных процессов в растущем слое.

Таким образом, несмотря на то что процессы кристаллизации из газовой фазы в тлеющем разряде являются пока малоизученными, уже сейчас ясно, что именно в них заложен большой резерв понижения температуры процессов и увеличения их эффективности.

Благодаря ряду преимуществ, присущих плазмохимическим методам обработки (ускорение процессов насыщения, возможность насыщения при относительно низкой температуре, высокая экономичность и т. д.), некоторые разновидности метода (например, ионное азотирование) уже нашли промышленное применение.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА

В связи с тем что большинство исследований посвящено возможности получения равномерных покрытий значительной толщины, влияние поверхности подложки на скорость осаждения металла авторами обычно не рассматривается вследствие того, что оно имеет значение только в первоначальный момент. Но при получении тонких покрытий поверхность подложки может играть существенную роль.

В работе [264] проводились исследования влияния структуры и свойств материала подложки и степени обработки поверхности на процесс осаждения металла при диссоциации соединений. В качестве материала подложки использовались пирекс, отожженная окись кремния, специально приготовленное стекло, не содержащее кристаллических областей, тефлон, отожженный полиэтилен, окись никеля и графит.

Перед кристаллизацией никеля на стеклянных подложках они подвергались механической полировке и химической очистке. Было установлено, что скорость зарождения центров кристаллизации для Ni при термической диссоциации $Ni(CO)_4$ была одинаковой на различных стеклах. Однако на тефлоне и графите кристаллизация никеля протекала медленнее и, чтобы довести ее до скорости того значения, которое было получено при осаждении на стекле, температуру графитовой подложки необходимо было повысить на 60°.

При осаждении металлов из газовой фазы, когда процесс в основном является гетерогенным, подложки могут вызывать различное каталитическое воздействие на скорость химического разложения и, следовательно, на число центров кристаллизации. Подготовка поверхности подложки оказывает сильное влияние на распределение центров зарождения. На механически полированных и химически очищенных подложках зарождение центров кристаллизации протекало преимущественно по микроцарапинам и линиям травления. Более медленно этот процесс протекал на материалах, которые имеют низкую поверхностную энергию.

Авторы исследовали влияние адсорбированного на поверхности кислорода на процесс кристаллизации и установили, что хорошо сформированные никелевые кристаллы зарождаются и растут только при низкой концентрации кислорода.

Рассматривая зависимость скорости осаждения слоя тугоплавких металлов при осаждении из газовой фазы, можно заметить, что независимо от вида металлсодержащего соединения, давления, при котором протекает процесс, и от того, на внешней или внутренней поверхности идет осаждение, температура подложки является одним из самых важных параметров процесса.

Увеличение концентрации металлсодержащего соединения, изменение содержания водорода в смеси, а также изменение скорости общего потока влияют на скорость осаждения. Однако в настоящее время нет данных, на основании которых можно было бы сконструировать установки для получения заданной скорости осаждения на изделиях различной формы. Для этого необходимо производить моделирование и опытным путем подбирать оптимальные параметры. Но, учитывая, что при осаждении из газовой фазы сейчас получают скорости осаждения до 2,2 *мм/ч*, можно полагать, что метод кристаллизации из газовой фазы и с этой точки зрения может конкурировать с другими методами получения изделий и покрытий из тугоплавких металлов.

Глава 5

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ НИХ

ПРИМЕСИ В МЕТАЛЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Как уже отмечалось ранее, одной из причин, вызвавших быстрое развитие метода химической кристаллизации из газовой фазы, была возможность получать, чистые и сверхчистые, материалы. Иодидные титан, цирконий, германий, кремний и карбонильный никель, полученные осаждением из газовой фазы, являются яркими примерами промышленного использования процессов кристаллизации из газовой фазы для получения материалов высокой степени чистоты. Рассмотрению этих вопросов, в основном применительно к полупроводниковым материалам, посвящены многие монографии и обзоры [17, 145, 182, 197]. В данной главе рассмотрено влияние условий осаждения на содержание примесей в тугоплавких металлах, полученных водородным восстановлением галогенидов и термическим разложением карбонилов соответствующих металлов

Возможность получения высокочистых металлов обусловлена прежде всего тем, что исходные металлсодержащие вещества и газообразные продукты могут быть получены в очень чистом виде. Применение же высокочистых исходных соединений дает возможность получать металлы высокой степени чистоты. Кроме того, в процессе осаждения происходит очистка металлов от примесей.

Однако в пиролитических металлах существуют и специфические примеси, наличие которых определяется особенностями протекания химических реакций.

В гл. 2 рассматривались многие теоретические аспекты, связанные с содержанием примесей в осажденных металлах. В данной главе обсуждаются результаты экспериментальных исследований содержания примесей в металлах, полученных кристаллизацией из газовой фазы.

Наибольшее число работ, посвященных изучению влияния условий осаждения на содержание примесей в металле, относится к методу термического разложения карбонилов молибдена и вольфрама. Первые работы по пиролизу карбонилов этих металлов [304, 326] показали, что при повышении температуры процесса содержание углерода в осажденном металле существенно снижается.

Подробное исследование влияния химических реакций, протекающих одновременно с разложением карбонила молибдена, на содержание углерода в металле выполнено Розеном [178]. Полученные данные, приведенные на рис. 5.1, показывают, что содержание углерода в карбонильном молибдене убывает с ростом температуры подложки от 3,4—4 вес. % при температуре 250—300° С до 10^{-2}—10^{-3} вес. % при температуре 850—900° С. Аналогичные результаты получены и в работе [140]. Содержа-

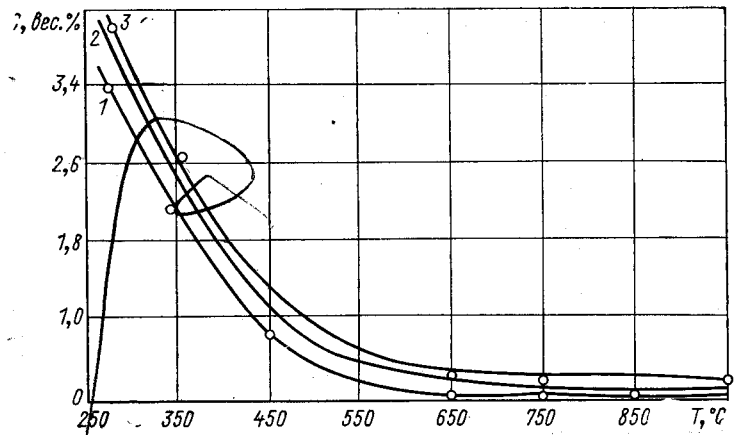


Рис. 5.1. Зависимость содержания углерода в молибдене от температуры подложки ($P_{H_2} = 2 \cdot 10^{-1}$ *мм рт. ст.*):

1 — $P_{CO} = 2 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*; *2* — $P_{CO} = 5 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*; *3* — $P_{CO} = 7 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*

ние углерода в карбонильных металлах по данным этой работы также снижается вплоть до $5 \cdot 10^{-3}$ вес. % при 900° С (см. рис. 4.2, кривую *1*).

В гл. 2 рассматривалось влияние скорости откачки паро-газовой смеси из реакционного объема на содержание углерода в металле. Количественно экспериментальные исследования такого рода выполнены лишь в работе [179]. Результаты этих исследований, проведенных при температуре подложки 600° С, представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Влияние скорости откачки на содержание углерода в молибдене

S, *л/сек*	0,5	2,0	7,0	14,2
С, вес. %	4,6	2,8	0,25	0,11

Из приведенных данных следует, что содержание углерода в металле резко снижается с увеличением скорости откачки.

Причины, обусловливающие это снижение, уже обсуждались в гл. 2. Следует лишь отметить, что в области диффузионно-контролируемого пиролиза карбонилов содержание углерода должно зависеть от гидродинамических параметров, определяемых, например, геометрией используемых установок. Хотя результаты работы [179] и обнаруживают такую связь для данной геометрии аппарата, изучение общих закономерностей еще требует выполнения большего объема экспериментальных работ.

Как показали исследования [138, 140], одним из эффективных способов увеличения чистоты осаждаемого металла является проведение процесса пиролиза карбонилов металлов в электрическом поле, что существенно влияет на содержание углерода и кислорода в осадке. При этом, что особенно важно, снижение концентрации примесей в металле наблюдается, когда поверхность, на которую ведется осаждение, имеет отрицательный потенциал; одновременно увеличивается и скорость осаждения (см. гл. 4). Как видно из данных, приведенных в табл. 5.2, при этих условиях содержание углерода и кислорода в молибдене

Таблица 5.2

Содержание углерода в молибдене в зависимости от параметров процесса
(общее давление $5 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*)

T, °C	Потенциал, B	Содержание углерода, вес. %	T, °C	Потенциал, B	Содержание углерода, вес. %
800	—400	$3 \cdot 10^{-2}$	1000	—400	Не обнаружен
	—400	Не обнаружен*		0	$5{,}1 \cdot 10^{-2}$
	—600	$7 \cdot 10^{-2}$		+500	$5 \cdot 10^{-2}$
	0	$8 \cdot 10^{-2}$			
	+500	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$			
800	—400	Не обнаружен	1200	—400	Не обнаружен
	—600	Не обнаружен		—600	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
	0	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$		0	$2 \cdot 10^{-2}$
	+400	$7{,}6 \cdot 10^{-2}$		+400	$5{,}3 \cdot 10^{-2}$
	+600	$4 \cdot 10^{-2}$			

* Чувствительность данного метода определения содержания углерода 10^{-3} вес. %

может достигать весьма малых значений ($\sim 10^{-3}$ вес. %). Поэтому качество карбонильных металлов может быть существенно улучшено при проведении процесса термического разложения карбонилов в электрическом поле. При наложении электрического поля возможно получение равномерных покрытий при более низкой температуре, что значительно расширяет число материалов подложки, на которые могут быть нанесены качественные металлические покрытия.

В гл. 4 показано, что еще более значительное снижение примесей углерода и кислорода в карбонильных металлах возможно при проведении процесса пиролиза в высокочастотном поле, которое дает наибольший эффект при относительно низких температурах (20—400° С).

Изменение содержания углерода в широких пределах может быть достигнуто применением различных химически активных газовых добавок. В литературе описано влияние водорода, паров воды, углекислого газа, кислорода и других добавок на содержание углерода в карбонильных металлах.

В работе [136] исследовано влияние малых добавок кислорода и водорода на содержание примесей в карбонильном молибдене. Эксперименты проводились в установке, снабженной системой дифференциальных вентилей тонкой регулировки, позволяющей вводить в реакционный объем дозированные количества (до 10^{-4} *мм рт. ст.*) кислорода и водорода, очищенных от посторонних газовых примесей.

В табл. 5.3 приведены данные химического анализа на содержание кислорода и углерода в получаемом металле в

Таблица 5.3

Влияние малых добавок кислорода на содержание примесей в молибдене

T, °C	P_{O_2}, *мм рт. ст.*	Содержание углерода, 10^{-2} вес. %	Содержание кислорода, 10^{-2} вес. %	Фазовый состав
700	—	80	2	Mo [111]
	1	29	44	Mo_2O_3
	6	8	—	Mo_2O_3
800	—	47	2	Mo [100]
	2	24	—	Mo_2O_3
	3	7	—	Mo_2O_3
	4	3	84	Mo_2O_3
	9	1,4	127	Mo_2O_3
900	—	7,6	0,8	Mo [100]
	1	5,7	—	Mo_2O_3
	2	3,3	52	Mo_2O_3
	6	2,3	97	Mo_2O_3

зависимости от условий осаждения. Содержание углерода в молибдене существенно снижается с увеличением количества кислорода в реакционном объеме, и при некоторых условиях может достигать довольно малой величины (10^{-2}—10^{-3} вес.%). Этот результат качественно согласуется с выводами гл. 2 и показывает, что выбранная для расчетов модель является хорошим приближением к реально протекающему процессу.

Однако, как видно из табл. 5.3, наряду со снижением содержания углерода увеличивается содержание кислорода в металле. Кислород, как известно, так же, как и углерод, является примесью, значительно ухудшающей многие свойства молибдена. Увеличение содержания кислорода, несмотря на низкое содержание углерода, ведет к повышению микротвердости осадков, ухудшению их механических характеристик. Поэтому кислород может быть применен в процессе термического разложения карбонила молибдена лишь в небольших количествах, не приводящих к значительному увеличению его содержания в осаждаемом металле. Так как растворимость кислорода в молибдене при температуре осаждения 500—1000° С довольно мала [194, 280, 323], избыточный кислород присутствует в осадке в виде окислов, которые отчетливо наблюдаются электронографическим методом.

Приведенные в работе [136] результаты электронографических исследований поверхности молибденовых осадков, полученных при различных потоках кислорода в реакционном объеме, показывают, что характер электронограмм сильно изменяется в зависимости от присутствия кислорода в системе. При парциальном давлении кислорода $p<5\cdot10^{-4}$ *мм рт. ст.* осадок состоит из молибдена с четко выраженной аксиальной текстурой [100]. Увеличение потока кислорода ведет к возникновению на поверхности молибдена некоторого количества полуторной окиси молибдена Mo_2O_3 и при давлении $p>2\times10^{-3}$ *мм рт. ст.* поверхность осадка полностью состоит из окисла Mo_2O_3.

Таким образом, кислород может быть введен в реакционный объем лишь в очень небольших количествах. Применение больших добавок кислорода недопустимо из-за окисления молибдена. Однако возможно совместное применение небольших газовых добавок кислорода и водорода, так как образующиеся окислы могут быть восстановлены водородом. Кроме того, при восстановлении окислов молибдена, вероятно, образуются пары воды, присутствие которых в реакционном объеме, как показали эксперименты [14, 42, 304], существенно снижает содержание углерода в металле.

В табл. 5.4 представлены данные о влиянии одновременно вводимых в реакционный объем добавок кислорода и водорода на содержание примесей в получаемых осадках.

Применение водорода и кислорода в соотношении $P_{H_2}/P_{O_2}<{}<1/6$ не ведет к существенному увеличению содержания кислорода и в то же время значительно снижает содержание углерода в молибдене. При этом на поверхности электронографически не обнаруживаются окислы молибдена, осадок состоит из молибдена с текстурой [100] или [111].

Таким образом, малые добавки кислорода и водорода, одновременно вводимые в реакционный объем, увеличивают

Таблица 5.4

Влияние малых добавок кислорода и водорода на содержание примесей в молибдене

T, °С	P_{O_2}, 10^{-3} *мм рт. ст.*	P_{H_2}, 10^{-3} *мм рт. ст.*	С, 10^{-3} вес. %	O_2, 10^{-2} вес. %	Фазовый состав
800	—	—	47	2	Mo [100]
	4	—	3	84	Mo_2O_3
	4	2	42	13	Mo_2O_3 + Mo
	4	6	3,4	3	Mo [100]
700	—	—	0,08	2	Mo [111]
	1	—	29	44	Mo_2O_3
	1	6	4	4	Mo [111]

чистоту молибдена, получаемого термическим разложением его гексакарбонила.

Как уже отмечалось [14, 42, 304], на снижение содержания углерода в карбонильных молибдене и вольфраме наиболее положительно влияют добавки паров воды. О степени обезуглероживания осаждаемого металла в присутствии паров воды косвенно можно судить по данным микротвердости (табл. 5.5), так как эта величина пропорциональна содержанию углерода.

Таблица 5.5

Влияние паров воды на микротвердость карбонильного молибдена

T, °С	Содержание воды, об. %	Твердость по Виккерсу H_V, *кгс/мм²*
590	0	1030
	2	1000
	8	800
550	0	920
	2	740
	8	430

При температуре подложки ниже 500° С добавки паров воды не способствуют снижению содержания углерода. Согласно данным работы [14], введение в реакционный объем небольших количеств сероводорода способствует удалению углерода из металла при температуре ниже 300° С.

Результаты, изложенные в данной главе, показывают, что на чистоту осаждаемых металлов большое влияние оказывают параметры процесса. Поэтому особо важное значение приобретают исследования по изучению реального состава газовой фазы и связи его со свойствами осаждаемого металла, что позволит более обоснованно подходить к выбору оптимальных параметров процесса для получения высококачественных слоев. К сожалению, работ, посвященных изучению реального состава газовой фазы и механизма протекающих реакций, пока очень мало. В работе [178] с помощью микрогазоанализатора

исследовано влияние химических реакций, протекающих при разложении гексакарбонила молибдена, на содержание углерода в металле. Наличие углерода в металле объясняется тем, что на растущей поверхности осадка протекает вторичная реакция разложения окиси углерода:

$$2CO \rightarrow C + CO_2.$$

Попытка установить связь между составом летучих продуктов при температуре подложки 100—500° С и качеством получаемых при пиролизе пленок карбонилов предпринята в работе [102]. В качестве единственного параметра, характеризующего состав газовой фазы, было выбрано парциальное давление окиси углерода. По данным авторов работы [102], начиная с 300° С происходит уменьшение парциального давления окиси углерода, что они связывают со снижением содержания углерода в пленке, а резкое уменьшение электросопротивления пленок, осажденных при температуре 400° С, — с уплотнением структуры пленки и уменьшением числа структурных дефектов в ней.

В большинстве исследований процессов термического разложения карбонилов тугоплавких металлов предполагается, что наличие углерода в металле обусловлено протеканием реакции распада окиси углерода. На основании термодинамических расчетов показано [179, 304], что расчетная температурная зависимость содержания углерода совпадает с экспериментальной. В работе [180] парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции с помощью уравнения стехиометрии диффузионных потоков приводились к давлениям на поверхности. Результаты расчетов в этом случае лучше согласуются с экспериментом. Однако термодинамические расчеты справедливы лишь при условии достижения равновесия, которое для данной реакции быстро устанавливается только при высокой температуре. При температуре ниже 350—400° С весьма существенны кинетические ограничения [124]. К подобному выводу приводит также рассмотрение результатов масс-спектрометрических исследований процессов пиролиза карбонилов молибдена [158], в частности температурной зависимости ионного тока CO_2^+ (рис. 5.2).

При отсутствии кинетических ограничений парциальное давление двуокиси углерода должно было бы уменьшаться с ростом температуры, что, однако, экспериментально наблюдается лишь при температуре выше 600—700° С. Начальный участок кривой $I_{CO_2}=f(T)$ соответствует кинетической области протекания реакции. Следовательно, распад окиси углерода не может быть единственной причиной столь высокого содержания углерода при температуре ниже 400° С. Кроме того, этот механизм не объясняет наличия значительных количеств

кислорода в осажденном металле, особенно при относительно низкой температуре.

Другой возможный механизм, предложенный для объяснения температурной зависимости примесей углерода и кислорода в карбонильных металлах, рассматривается в работе [198]. По этому механизму предполагается взаимодействие образующихся при пиролизе карбонилов окислов углерода с металлом с

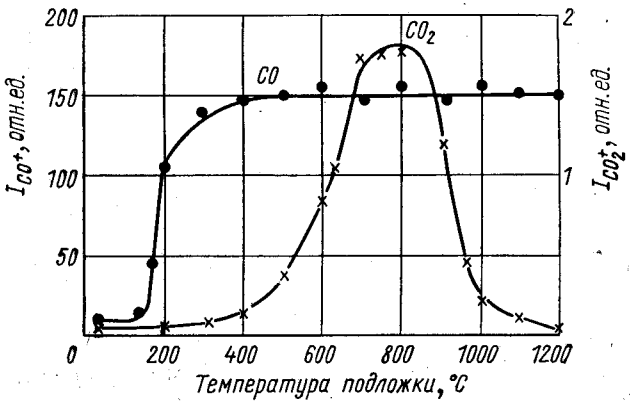


Рис. 5.2. Зависимость ионных токов I_{CO^+} и $I_{CO_2^+}$ от температуры подложки.

образованием окислов и карбидов. Термодинамический анализ позволяет выделить ряд реакций, которые могут быть ответственны за содержание углерода и кислорода в металле. Как и в предыдущем случае, необходимость достижения равновесия делает этот механизм применимым только при высокой температуре; маловероятно, чтобы он определял высокие концентрации углерода и кислорода при относительно низкой температуре, так как по данным работ [86, 92] взаимодействие окиси и двуокиси углерода с тугоплавкими металлами начинается лишь при температуре выше 500—600° С.

В работе [157] на основании выполненных масс-спектрометрических исследований состава газовой фазы предложен еще один механизм, позволяющий объяснить появление высоких концентраций углерода и кислорода в осадке при процессе, протекающем ниже 400° С.

В гл. 4 отмечалось, что температурный интервал 150—300° С характерен наличием в газовой фазе большого количества промежуточных продуктов пиролиза типа $Me(CO)_n$ ($n<6$). Сопоставление результатов работы [158], а также данных, представленных на рис. 5.2, с данными по содержанию углерода и кислорода в карбонильных металлах показывает, что высокое содержание примесей в пленках при температуре ниже 350—

400° С может быть связано с неполной десорбцией промежуточных продуктов пиролиза. При температуре выше 450° С у карбонила молибдена и выше 550° С у карбонила вольфрама, при которой происходит более полный пиролиз карбонилов и количество промежуточных продуктов резко снижается, роль этого механизма падает, зато возрастает вероятность загрязнения пленок за счет реакций распада окиси углерода и взаимодействия CO и CO_2 с выделяющимся активным металлом.

Таким образом, представленные в данной главе результаты показывают, что правильным выбором параметров процесса термического разложения карбонилов металлов можно получать молибден и вольфрам с содержанием примесей менее 10^{-3} вес.%.

Разработка метода термического разложения карбонилов [16] позволяет рекомендовать его для новых и реконструируемых предприятий, производящих молибден и вольфрам высокой степени чистоты. Действительно, в карбонильном порошке содержится $Fe < 4 \cdot 10^{-3}\%$, $Cu < 2 \cdot 10^{-3}\%$, $Pb < 1 \cdot 10^{-3}\%$, $Mn < 3 \times 10^{-4}\%$, $As < 3 \cdot 10^{-4}\%$, примесей Cd, Co, Bi, Sb и Sn не обнаружено. Кроме того, себестоимость вольфрама и молибдена, полученных карбонильным способом, примерно на 20% ниже по сравнению с существующими способами производства этих металлов.

К сожалению, данные по влиянию условий осаждения на чистоту хлоридных и фторидных металлов гораздо менее полны, хотя почти в каждой работе указывается, что водородным восстановлением хлоридов и фторидов металлов можно получать

Таблица 5.6

Содержание примесей (10^{-4}%) в вольфраме, полученном различными способами [242]

Примесь	Фторидный			Металлокерамический	Экструдированный	Электролитический	Монокристаллический (плазменный)
	1	2	3				
Al	10	8	1	20—40	3	4	—
C	17	15	8	2—4	6	—	66—98
Ca	—	2	—	—	—	—	10—30
Cu	—	3	<0,5	—	<0,5	600	—
F_2	10	10	4—45	—	3	13	—
Fe	10	4	1—100	10—40	40	2	—
H_2	2	2	4	—	3	6	—
Mg	—	10	<0,5	—	<0,5	<0,5	—
Mn	—	3	<0,5	—	<0,5	<0,5	—
Mo	—	1	<100	30—50	50	800	—
N_2	10	0	5	5—16	15	7	3—7
Ni	—	5	1—200	—	50	200	—
O_2	12	10	9	1—5	12	100	5—9
Si	10	28	<6	10—20	<6	2	20—40
Ti	—	—	<6	—	<6	6	—

металлы высокой степени чистоты. В работе [315] отмечается, что получение относительно чистого вольфрама (99,5% с примесями O_2, C, N_2, Si, Ni) из его гексафторида экономически целесообразно.

В работе [242] приведены данные различных авторов по исследованию чистоты фторидного вольфрама (табл. 5.6). Эти данные показывают, что содержание примесей во фторидном вольфраме меньше, чем в металлокерамическом. Общее содержание примесей обычно не превышает 0,01%. Количество примесей фтора составляет $6 \cdot 10^{-3}\%$.

Повышенное содержание никеля и железа, обнаруженное в некоторых образцах, связано, по-видимому, с диффузией элементов из подложки, на которую произведено осаждение.

Образцы фторидного вольфрама, полученные в работе [262], содержали следующие примеси.

Примесь	C	F_2	H_2	O_2	N_2	Al	Cu	Fe	Ni	Si
Содержание примеси, 10^{-4} вес. %	6,0	2,0	0,3	1,0	1,0	4,0	3,5	10,0	15,0	10,0

Феста и Данко [276] сообщают, что данные о чистоте фторидного вольфрама, полученного различными американскими исследователями, в основном согласуются между собой.

Типичные данные по содержанию примесей во фторидном вольфраме приведены в табл. 5.7. Содержание фтора может быть снижено до $5 \cdot 10^{-4}$ вес.% при оптимальных условиях осаждения.

Таблица 5.7

Содержание примесей во фторидном вольфраме [276]

Примесь	Содержание примеси, 10^{-4} вес. %	Примесь	Содержание примеси, 10^{-4} вес. %	Примесь	Содержание примеси, 10^{-4} вес. %
Ag	10	Fe	10	O_2	20
Al	10	H_2	3	Pb	10
B	10	Hf	—	Sb	10
Be	1	Mg	10	Si	100
Bi	10	Mn	10	Sn	100
C	25	Mo	10	Ta	10
Ca	10	N_2	20	Ti	10
Cd	100	Na	50	U	1
Co	10	Nb	100	V	10
Cr	10	Ni	10	Zr	—

После отжига при 870—1200° С в образцах вольфрама с высоким содержанием фтора с помощью времяпролетного масс-спектрометра обнаружены низшие фториды (WF_4 и др.) и оксифториды. Авторы нашли также, что содержание фтора в вольфраме не снижается при высокотемпературной обработке в водороде, вакууме и аргоне.

По данным работы [128] вольфрам, полученный водородным восстановлением его гексафторида, содержит значительно меньшее количество примесей, чем металлокерамический вольфрам или вольфрам, полученный дуговой плавкой. Сравнение содержания примесей внедрения в вольфраме, полученном разными способами, сделано в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Содержание примесей внедрения (%) в вольфраме, полученном разными способами

Способ получения	Примесь			
	O_2	C	N_2	H_2
Металлокерамический, после вакуумного спекания	0,023	0,04	0,002	0,003
Дуговая плавка	0,004	0,03	0,001	0,0002
Осаждение из газовой фазы	0,0012	0,001	0,0009	0,007

Приведенные в работе [48] данные по чистоте фторидного вольфрама свидетельствуют о влиянии состава газовой фазы на содержание примесей в металле. Использование высокочистых исходных продуктов позволяет получать вольфрам, в значительной мере свободный от примесей.

В работе [208] предлагается способ изготовления вольфрама высокой степени чистоты, заключающийся в том, что фторидный вольфрам подвергают хлорированию и из полученного хлорида вольфрама водородным восстановлением осаждают вольфрам. Так как порошок WCl_6 является весьма реакционноспособным веществом, работа с ним требует определенной осторожности (недопустим длительный контакт с кислородом и парами воды). Авторы считают, что значительно легче контролировать концентрацию вольфрама в рабочей парогазовой смеси при непосредственном хлорировании вольфрама в установке. В качестве исходного сырья использовали стружку вольфрама, полученного водородным восстановлением WF_6, примерный химический состав которого приведен в табл. 5.9.

Таблица 5.9

Содержание примесей в вольфраме, 10^{-4} вес. % 293

Примесь	C	N_2	F_2	O_2	Cl	Al	Fe	Mg	Si
Фторидный W	10	1	25	12	*	*	*	*	*
Хлоридный W	2—8	0,5—1,0	9—17	0,5—1	5—10	4—20	10—20	0,4—0,6	2—30

*Анализ не проводился.

Для удаления загрязнений с поверхности стружки перед началом эксперимента над ней пропускался водород при температуре 900° С в течение 1 *ч*.

Температура вольфрамовой стружки в процессе хлорирования является важным фактором, определяющим соотношения Cl/W и H_2/W в парогазовой смеси. При температуре ниже 750° С эффективность процесса осаждения составляет всего 0,4% из-за малого количества WCl_6. Атомное соотношение Cl/W в газовой фазе обычно ниже 6, что указывает на наличие значительного количества низших хлоридов. При больших скоростях потока Cl атомное соотношение Cl/W больше 6, т. е. в этом случае не весь хлор успевает прореагировать с вольфрамом. Оптимальные условия, как установили авторы работы [208], при которых эффективность процесса составляет 50—70%, следующие:

Скорость потока водорода	140—160 *см³/мин*
Скорость потока хлора	115—135 *см³/мин*
Температура стружки фторидного W	830—874 °С
Температура подложки	1100—1150 °С

Содержание примесей в полученном вольфраме (см. табл. 5.9) при этом существенно снижается.

Основными примесями в металлах, полученных водородным восстановлением хлоридов соответствующих металлов, являются хлор и водород. В работе [166] отмечается, что на чистоту осажденных металлов (Nb, Ta) большое влияние оказывают чистота исходных продуктов, условия процесса и материал подложки. Выбором оптимальных условий осаждения и последующей термообработки для удаления водорода, обусловливающего хрупкость осажденных металлов, удается получить пластичные ниобий и тантал. О возможности получения пластичных ниобия и тантала осаждением из газовой фазы сообщается также в работах [76, 217, 218]. По данным Нисельсона [143], для получения сверхчистых ниобия и тантала металлические концентраты, полученные водородным восстановлением хлоридов, подвергают хлорированию и ректификации.

Перейдем теперь к рассмотрению механических свойств металлов, полученных кристаллизацией из газовой фазы. Большинство полученных результатов относится к вольфраму, осажденному при водородном восстановлении WF_6, а также к двойным сплавам вольфрама (W — Re), полученным совместным водородным восстановлением фторидов соответствующих металлов.

Как известно, на механические свойства тугоплавких металлов очень сильное влияние оказывают примеси внедрения (C, O_2, N_2, H_2). Уже отмечалось ранее, что именно с помощью метода кристаллизации из газовой фазы удалось получить пластичные Ti и Zr, в значительной мере свободные от примесей внедрения.

Выше было показано, что методы химической кристаллизации из газовой фазы весьма перспективны для получения металлов высокой степени чистоты, хотя это и возможно лишь при оптимальных условиях осаждения. При этом обычно материал кристаллизуется в очень неравновесных условиях, что влечет за собой появление в нем большого количества структурных несовершенств (дислокаций, точечных дефектов и их скоплений и т. д.), которые могут в значительной мере определить механические свойства осаждаемого металла. Отсюда очевидно, что изменение параметров процесса осаждения значительно влияет на механические свойства металлов, полученных кристаллизацией из газовой фазы.

Тейлор и Бун [364] определили механические свойства фторидного вольфрама в интервале температур 1390—2980° С в вакууме и сравнили их со свойствами металлокерамического вольфрама и монокристаллов вольфрама, полученных плазменным методом. Содержание примесей внедрения во фторидном вольфраме было меньше, чем в металлокерамическом и больше, чем в плазменном. По остальным примесям фторидный вольфрам был чище, что, очевидно, связано с высокой чистотой исходных соединений (WF_6 и H_2).

Предел прочности у пиролитического вольфрама во всем исследованном интервале температур ниже, чем у металлокерамического, но выше, чем у плазменного. В то же время величина относительного удлинения фторидного вольфрама на 10—20% ниже, чем металлокерамического. В пиролитическом вольфраме, подвергнутом высокотемпературной обработке, образуется большое количество пор по границам зерен, что обусловливает межкристаллитное разрушение и малую прочность материала.

Улучшить механические свойства металла можно снижением уровня примесей и проведением процесса осаждения в условиях, обеспечивающих получение вольфрама со стабильной мелкозернистой структурой [364].

Таким образом, согласно Тейлору и Буну, вольфрам, полученный водородным восстановлением WF_6, имеет худшие по сравнению с металлокерамическим вольфрамом механические характеристики из-за наличия значительных количеств фтора.

Приготовление образцов для проведения механических испытаний на стандартном оборудовании сопряжено со значительными трудностями. Обычно образцы металла при водородном восстановлении гексафторида вольфрама получают в виде тонкостенных труб малого диаметра. В работе [276] описана аппаратура, разработанная специально для проведения высокотемпературных испытаний тугоплавких металлов в виде кольцевых образцов, осажденных из газовой фазы. Полученные данные [276] по фторидному вольфраму (предел текучести при температуре 1400° С $\sigma_{0,2}=4{,}5$ *кгс/мм²* и относительное удлинение 30%) находятся в хорошем согласии с результатами Тейлора и Буна [364]. Методика механических испытаний кольцевых образцов пиролитического вольфрама с приложением гидростатического давления приведена в работе [290].

Данные других авторов указывают на то, что механические свойства фторидного вольфрама существенно ухудшаются также из-за примесей внедрения (C, N_2, O_2). Влияние этих примесей на изменение механических свойств фторидного вольфрама и их возврат при изохрональном отжиге (в течение 2 *ч* в интервале температур 600—2200° С) исследовано в работе [48]. Контролируемые примеси C, N_2, O_2 вводились во фторидный вольфрам в процессе добавления в рабочую парогазовую смесь

Таблица 5.10

Влияние условий осаждения на чистоту фторидного вольфрама

Номер серий	Условия осаждения	Содержание примесей, 10^{-3} вес. %				
		F_2	C	N_2	O	H_2
1	Восстановление из очищенных компонентов WF_6 и H_2	0,5—1,0	3—4	5—6	3—4	0,1—0,15
2	Восстановление из неочищенных компонентов	1—2	5—6	8—10	3—4	0,1—0,15
3	Восстановление из очищенных компонентов с введением паров воды (начальное значение $P_{H_2O}=0{,}01$ *атм*)	1—3	4—5	5—6	3—4	0,1—0,15
4	Восстановление из очищенных компонентов с введением азота ($P_{N_2}=0{,}03$ *атм*)	0,5—1,0	4—5	8—10	4—6	0,1—0,15
5	Восстановление из очищенных компонентов с введением углекислого газа ($P_{CO_2}=0{,}03$ *атм*)	3—5	10—12	5—6	3—4	0,1—0,15

различных количеств углекислого газа, азота и паров воды. Данные о содержании примесей в полученных таким образом образцах вольфрама приведены в табл. 5.10.

Изучение процессов возврата некоторых механических свойств осажденного вольфрама показало, что кроме примесей большое влияние на механические свойства оказывает степень равновесности процесса кристаллизации. Из приведенных на

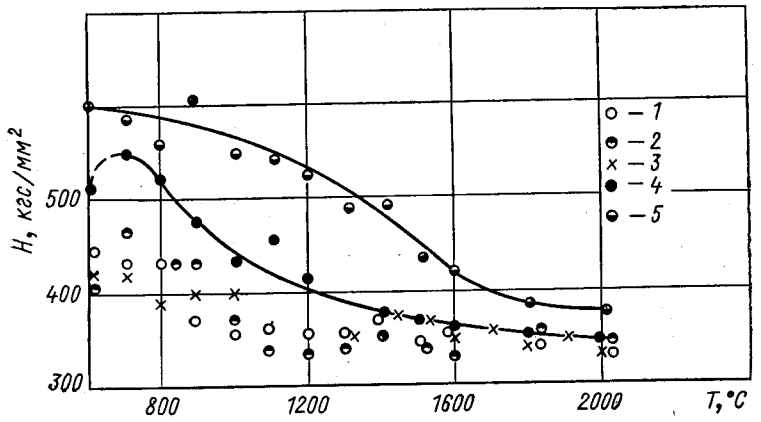


Рис. 5.3. Возврат микротвердости фторидного вольфрама различной чистоты:
1—5 — номера серий образцов (см. табл. 5.10).

рис. 5.3 данных видно, что образцы первых трех серий разупрочняются примерно одинаково, в то время, как у образцов с повышенным содержанием углерода и азота наблюдается более плавное изменение микротвердости.

На рис. 5.4 приведены кривые изменения предела текучести на сжатие σ_s, которые показывают, что у образцов первых трех серий и у поликристаллического вольфрама первая стадия разупрочнения протекает одинаково. Результаты измерения микротвердости у вольфрама с примесью азота и углерода вплоть до 2000° С указывают на наличие только одной стадии разупрочнения. По данным работы [48] предел текучести после отжига при температуре 2000° С примерно одинаков у тех образцов, у которых задержана или не протекает вторичная рекристаллизация, несмотря на то что содержание примесей в образцах неодинаково.

Микроструктурные исследования показывают, что первичная и вторичная рекристаллизация отчетливо наблюдается лишь у вольфрама, полученного из неочищенных компонентов. У остальных серий образцов наблюдается только первичная рекристаллизация; в то время как вольфрам, полученный из очищенных

компонентов WF_6 и H_2, не рекристаллизуется даже при 2700° С ($t=2$ *ч*).

Анализ полученных результатов позволил авторам работы [48] высказать предположение о том, что вольфрам, полученный осаждением, по своим свойствам напоминает металл после пластической деформации; дефекты при осаждении возникают,

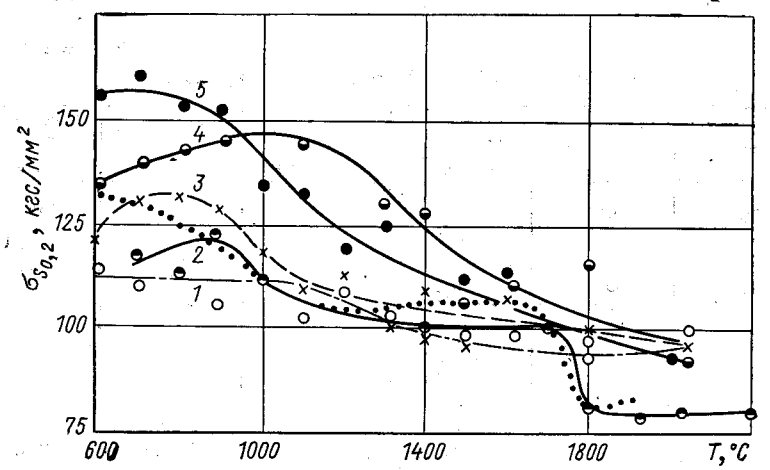


Рис. 5.4. Возврат предела текучести на сжатие σ_s фторидного вольфрама. Обозначения те же, что на рис. 5.3.

вероятно, за счет примесей и неравновесности условий кристаллизации.

Сообщается [358], что водородным восстановлением гексафторида вольфрама в кипящем слое получены гранулы высокочистого вольфрама размером 420—590 *мкм* (содержание примесей молибдена $2\cdot10^{-5}$%, уровень остальных примесей еще ниже). Благодаря одинаковому размеру гранул вольфрамовые брикеты, полученные прессованием этих порошков, обладают хорошими механическими свойствами: предел прочности при комнатной температуре 35 *кгс/мм²* (42 *кгс/мм²* при 820° С), модуль упругости $38{,}5\cdot10^3$ *кгс/мм²* ($24{,}5\cdot10^3$ *кгс/мм²* при 820° С) [358]. После отжига в течение 1 *ч* при 1600° С такой вольфрам рекристаллизуется лишь на 20%.

Полученный таким способом вольфрам используют для изготовления ракетных сопел [358].

В работе [246] для микротвердости фторидного вольфрама, измеренной алмазной пирамидой, приводится значение 350—450 *кгс/мм²*, которое не отличается от микротвердости вольфрама, полученного экструзией при 1200 и 1800° С, причем указывается, что фторидный вольфрам менее пластичен, чем спеченный. По данным работы [291] микротвердость пиролитического

вольфрама H=450÷500 *кгс/мм²* близка к микротвердости промышленного вольфрама.

Введение в реакционную смесь добавок окиси углерода (до 11 об.%) вызывает образование очень твердых осадков металла, состоящих в основном из W_2C [242].

Среднее значение предела прочности фторидного вольфрама ($\sigma_в$=23 *кгс/мм²*) не зависит от условий осаждения (табл. 5.11).

Таблица 5.11

Механические свойства фторидного вольфрама [242]

Отношение объемов H_2/WF_6	Температура осаждения, °С	Предел прочности $\sigma_в$, *кгс/мм²*	Отношение объемов H_2/WF_6	Температура осаждения, °С	Предел прочности $\sigma_в$, *кгс/мм²*
20	650	—	1,5	600	20,0
8	650	24,4		650	21,0
	500	24,5		800	22,0
3	650	22,2		500	—
	700	18,5	0,5	650	27,3
	780	24,4		760	26,6
	500	18,2		900	28,7

Отжиг в течение часа при температуре до 1450° С несколько увеличивает предел прочности [242].

Авторы работы [291] приводят результаты механических испытаний фторидного вольфрама при комнатной температуре. Разрушение металла, по данным электронномикроскопических исследований, в основном межкристаллитное, без следов пластичности.

Если предпринимались специальные меры для получения более мелкозернистой структуры осажденного вольфрама (например, обработка растущей поверхности проволочной щеткой в процессе осаждения [290]), прочность таких образцов (~105 *кгс/мм²*) повышалась в два раза по сравнению с прочностью вольфрама, осажденного обычным способом, и становилась сравнимой с прочностью промышленного металла.

Авторы работы [291] не ставили целью получение вольфрама с наилучшими механическими свойствами, поэтому их данные следует рассматривать как предварительные.

Кроме рассмотренных выше работ по изучению механических свойств фторидного вольфрама при высокой [246, 291, 364] и комнатной [48, 291] температурах проводились исследования в области до 600° С [128]. Определялась, в частности, температура хрупко-пластичного перехода фторидного вольфрама и влияние на нее термовакуумной обработки (отжига при температуре до 1700° С в течение 1—4 *ч*). В опытах проводились испытания на изгиб, температурой перехода $T_п$ из пластичного состояния в хрупкое считалась минимальная температура, при

которой образец (30×5×1 *мм*) изгибался на 90° без появления трещин.

Вольфрам, осажденный из газовой фазы, является довольно хрупким материалом. Температура хрупко-пластичного перехода его составляет 600° С. После вакуумного отжига в течение 1 *ч* при температуре 1100—1700° С $T_п$ снижается до 400° С, а после отжига в течение 4 *ч* при той же температуре — до 250° С (рис. 5.5).

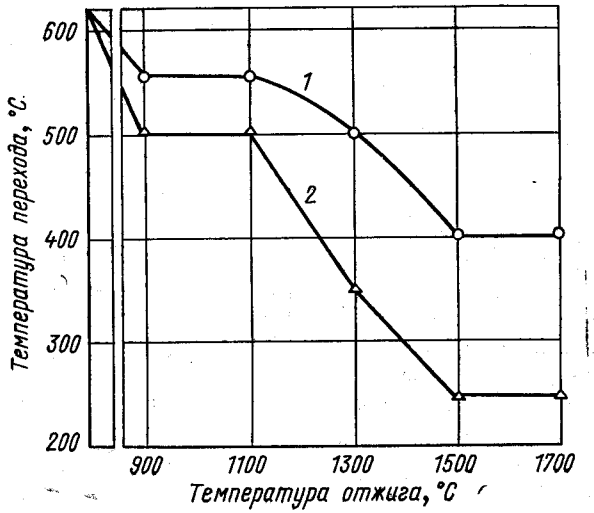


Рис. 5.5. Зависимость температуры $T_п$ хрупко-пластичного перехода фторидного вольфрама от температуры отжига [отжиг проводился в течение 1 (*1*) и 4 (*2*) *ч*].

Продолжительный отжиг улучшает пластичность вольфрама лишь при температуре выше 1300° С. Это можно объяснить [128] снятием кристаллизационных напряжений, более равномерным распределением примесей внедрения и образованием субструктуры, что должно уменьшать напряжения пластического течения. По данным работы [128], предел текучести исходного материала $\sigma_{0,2}$=96 *кгс/мм²*, а отожженного при 1500° С в течение 4 *ч* — 51 *кгс/мм²*.

В табл. 5.12 приведены некоторые данные по механическим свойствам фторидного вольфрама, показывающие, что с увеличением температуры отжига выше 1300° С прочностные характеристики вольфрама снижаются.

В литературе имеется очень мало сведений о механических свойствах тугоплавких металлов, полученных другими методами кристаллизации из газовой фазы.

Таблица 5.12

Механические свойства фторидного вольфрама при испытании на изгиб [128]

Состояние образца	Температура испытаний, °С	$\sigma_в$, *кгс/мм²*	$\sigma_{0,2}$, *кгс/мм²*	$\sigma_{макс}$ *кгс/мм²*
Исходное	600	32	40,5	76
Отжиг при 900 °С в течение 1 *ч*	550	47	57	114
То же в течение 4 *ч*	500	48	57	81,5
Отжиг при 1100 °С в течение 1 *ч*	550	60	84	110
То же в течение 4 *ч*	500	42	50,5	85
Отжиг при 1300 °С в течение 1 *ч*	500	24,6	30,5	52,6
То же в течение 4 *ч*	350	35	37	68,5
Отжиг при 1500 °С в течение 1 *ч*	400	19,5	23,8	44
То же в течение 4 *ч*	250	51	52	71,5
Отжиг при 1700 °С в течение 1 *ч*	400	19,6	21,8	48
То же в течение 4 *ч*	250	51	54	65

По данным работы [178] микротвердость молибдена, полученного термическим разложением $Mo(Co)_6$, зависит от температуры осаждения и содержания углерода в металле. Проведение процесса в оптимальных условиях позволяет получить металл с микротвердостью ($H=200\div250$ *кгс/мм²*), приближающейся к твердости обычного металлокерамического молибдена.

У молибдена, полученного водородным восстановлением $MoCl_5$, $H=250\div350$ *кгс/мм²*, а у некоторых образцов $H=170$ *кгс/мм²* [354].

Молибден, полученный карбонильным способом, имеет несколько более высокую твердость, что обусловлено увеличением содержания углерода. Используя высокочистые исходные продукты, предполагается [354] получить сверхчистые молибден и вольфрам, обладающие пластичностью, более высокой, чем промышленные металлы.

В работе [121] сообщается о получении пластичного молибдена методом термической диссоциации $MoCl_5$. Молибден ($H=175$—200 *кгс/мм²*) оказался пластичнее, чем полученный пиролизом $Mo(CO)_6$ или водородным восстановлением $MoCl_5$, что указывает на его более высокую чистоту.

Сведения о механических свойствах сплавов, осажденных из газовой фазы, носят весьма отрывочный характер. В работе [291] сообщается о результатах механических испытаний сплавов W—Re, полученных совместным водородным восстановлением фторидов соответствующих металлов. Микроструктуры сплавов We — Re описаны в работах [275, 290]. Наилучшие механические свойства имели сплавы, полученные при относительно низкой температуре осаждения [291], что, очевидно, связано с повышением плотности осадков. Максимальные значения предела прочности (140 *кгс/мм²*) и удлинения (~2%) получены для сплава W — 26% Re, отожженного в течение 1 *ч* при 1400° С.

Отжиг при более высокой температуре, вероятно, способствует переходу дисперсионно-упрочняющей хрупкой фазы в β-фазу, что ведет к потере прочности.

Проведенные в работе [291] предварительные исследования влияния параметров процесса (температуры осаждения, скорости потока, общего давления, соотношения компонентов в газовой смеси) на свойства сплавов W — Re показывают, что уже сейчас осаждением из газовой фазы можно получать сплавы с удовлетворительной пластичностью при комнатной температуре, и с механическими свойствами, близкими к свойствам сплавов, полученных методами порошковой металлургии.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛЕНКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

В настоящее время имеется значительное число экспериментальных результатов, показывающих, что тонкие пленки на поверхности металла могут в сильной степени влиять на его механические свойства. Но пока еще не разработана теория, достаточно полно объясняющая эти результаты. Существуют лишь отдельные предположения о природе залечивания поверхностных трещин, принятии поверхностной пленкой части внешней нагрузки, воздействии тонких пленок на подвижность дислокаций и работу источников дислокаций в приповерхностном слое и т. д. [106, 123].

Большинство экспериментальных исследований посвящено изучению влияния тонких пленок на механические свойства монокристаллов металлов [123, 185]. Однако в технике все большее распространение получают поликристаллические тугоплавкие металлы с поверхностными пленками. Поэтому исследование влияния поверхностных пленок на механические свойства поликристаллических тугоплавких металлов, несомненно, представляет практический интерес.

Характер влияния пленки на свойства металла или сплава существенно зависит от ее строения, состава, способа получения, степени чистоты и многих других факторов.

В работе [110] исследовано влияние тонких молибденовых пленок на механические свойства поликристаллических молибдена и ниобия технической чистоты. Молибденовые пленки толщиной 10 *мкм* наносились на образцы молибдена и ниобия с размерами рабочей части $25\times0{,}5\times0{,}2$ *мм* методом термического разложения карбонила молибдена. Перед нанесением пленки образцы отжигались в вакууме 10^{-5}—10^{-6} *мм рт. ст.* при температуре 1000° С в течение 1 *ч* для снятия напряжений.

Изучено также влияние пленок, полученных в различных условиях процесса пиролиза. Первая партия образцов была покрыта молибденовой пленкой при температуре 950° С, что

обеспечило хорошее сцепление с подложкой, небольшое содержание примесей и аксиальную структуру [100]. При температуре 500—750° С [111] были покрыты образцы второй партии, пленки на них имели текстуру [111] и менее ярко выраженную текстуру [100], слабое сцепление с основой и большее количество примесей. Данные химического анализа примесей в пленках *1*- и *2*-й партий приведены в табл. 5.13.

Таблица 5.13

Некоторые характеристики пленок карбонильного молибдена

Партия	Содержание примесей, вес. %				Текстура	Сцепление пленки с основой
	C	O_2	N_2	H_2		
1	$5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-4}$	[100]	Хорошее
2	$3\cdot10^{-1}$	$6\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-4}$	[111] и [100]	Удовлетворительное

Механические испытания проводились на разрывной установке со скоростью растяжения 2 *мм/мин* в вакууме с остаточным давлением $p=2\cdot10^{-4}$ *мм рт. ст.* в интервале температур 20—1000° С. Относительная погрешность в определении предела прочности не превышала 1%, удлинение измерялось с погрешностью 0,01 *мм*. Характер деформации и разрушения образца исследовался микроскопически и электронномикроскопически методом двухступенчатых платино-угольных реплик.

На рис. 5.6 приведены кривые температурной зависимости предела прочности и относительного удлинения образцов молибдена, покрытых при указанных выше условиях; для сравнения приведены данные исходных образцов молибдена без пленки. Как следует из рис. 5.6, поверхностная пленка оказывает заметное влияние на механические свойства молибдена.

В интервале температур 20—170° С пределы прочности у покрытых образцов выше, а относительное удлинение меньше, чем у исходных. Это связано с тем, что поверхностная пленка сильно легирована углеродом. Как и следовало ожидать, у образцов партии *2*, покрытых пленкой с более высоким содержанием углерода, наблюдается больший предел прочности и меньшее относительное удлинение, чем у образцов партии *1*. Хрупкое поведение полученных карбонильным методом молибденовых пленок подтверждается механическими испытаниями свободных пленок, а также микроскопическими исследованиями поверхности молибденовых образцов после испытаний. Механические испытания на кратковременный разрыв свободных молибденовых пленок толщиной 60—100 *мкм*, полученных путем термического разложения карбонила молибдена, показали, что пленки удлиняются более чем на 3% при максимальной нагрузке 16 *кгс/мм²*.

Микроскопическими исследованиями разрушенных образцов партии *1* установлено, что на поверхности видны трещины, а на образцах партии *2* наряду с трещинами наблюдается отслоение ее от подложки.

На кривой температурной зависимости предела прочности и текучести непокрытых образцов вблизи температуры 300° С

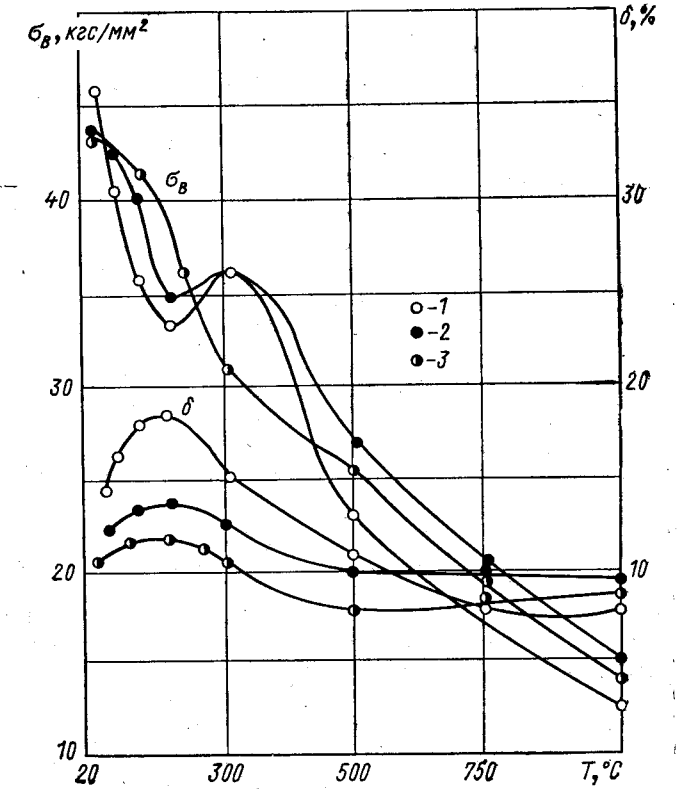


Рис. 5.6. Температурная зависимость предела прочности $\sigma_в$ и относительного удлинения δ молибдена:
1 — исходные образцы; *2* — образцы партии *1*; 2 — образцы партии *2* (см. табл. 5.13).

наблюдается резко выраженный максимум, который может быть связан с наличием кислорода в металле. Такого резко выраженного максимума не наблюдается у образцов с покрытием. У образцов партии *1* «кислородный» пик выражен слабо, а у образцов партии *2* он совсем отсутствует. При этом общий уровень предела текучести остается весьма высоким. Исчезновение кислородного пика, вероятно, связано с присутствием в пленке значительных количеств углерода.

Микроскопические исследования поверхности непокрытых образцов, разрушенных в интервале температур 20—500° С, обнаруживают следы пластической деформации. В то время как на образцах партии *1* видны трещины вблизи места разрушения, на образцах партии *2* эти трещины наблюдаются на всей рабочей части образца и в некоторых местах видно отслоение пленки от основы.

Повышение температуры испытания способствует увеличению прочности сцепления пленки с основой за счет диффузионных процессов и изменению характера ее влияния. В покрытых образцах, испытанных при температуре выше 500° С, отслоение пленки от основы не наблюдается. При температуре 750—1000° С непокрытые образцы разрушаются преимущественно по границам зерен. В этом интервале температур пределы прочности и текучести, а также относительное удлинение у покрытых образцов партии *1* и *2* выше, чем у исходных, причем у образцов партии *1* эти характеристики выше, чем у образцов партии *2*. Хотя карбонильные молибденовые пленки на поверхности молибдена при этой температуре не изменяют характера разрушения, однако они несколько повышают сопротивление молибдена межзеренному разрушению при высокой температуре.

На рис. 5.7 представлена температурная зависимость предела прочности, предела текучести и относительного удлинения образцов с ниобиевой основой. В интервале температуры 20—750° С образцы партии *1* имеют более высокие значения пределов прочности и текучести, чем исходные. При этом относительное удлинение покрытых образцов ниже, чем исходных. Таким образом, пленки, полученные термическим разложением $Mo(CO)_6$, на ниобии ведут себя так же, как и на молибдене — они хрупкие. Микроскопические исследования обнаруживают на поверхности покрытых образцов партии *1* лишь следы деформации.

Прочностные характеристики образцов партии *2* и исходных мало различаются. Электронномикроскопические исследования показывают, что в поверхностной пленке разрушенных образцов партии *2* наряду со следами деформации существует значительное количество трещин и отслоений. Различие в поведении образцов партий *1* и *2* может быть связано прежде всего с тем, что условия получения и свойства молибденовых пленок в этих двух случаях были разные. В образцах партии *2*, имеющих слабое сцепление пленки с основой, пленка принимает на себя очень незначительную часть нагрузки, в результате чего прочностные характеристики покрытых и исходных образцов мало различаются. При увеличении температуры испытаний выше 750° С пределы прочности и текучести этих образцов заметно увеличиваются и становятся примерно такими же, как и для образцов партии *1*. Это связано, по-видимому, с увеличением прочности сцепления пленки с основой, а также с релаксацией

напряжений, которые в процессе осаждения при низкой температуре могут стать значительными.

Все эти результаты показывают, что молибденовые пленки, полученные термическим разложением карбонила молибдена, оказывают существенное влияние на механические свойства поликристаллических молибдена и ниобия. Среди многих параметров, которые влияют на механические свойства системы металл — пленка, в первую очередь необходимо отметить прочность сцепления пленки с основой, содержание примесей в ней, преимущественную ориентацию и напряжения, возникающие в процессе осаждения.

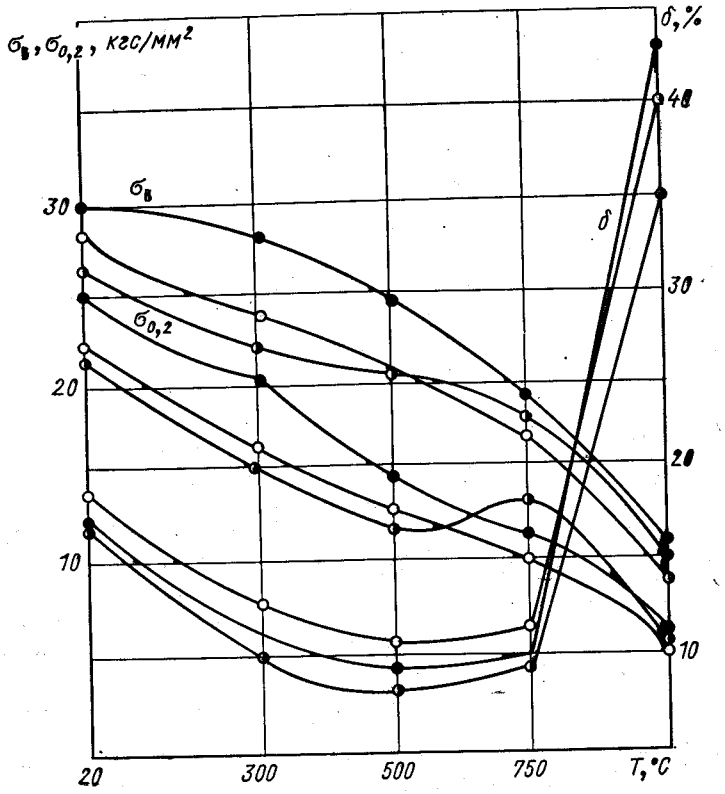


Рис. 5.7. Температурная зависимость механических свойств ниобия. Обозначения те же, что на рис. 5.6.

К сожалению, экспериментальных данных о влиянии условий осаждения пленок кристаллизацией из газовой фазы на механические свойства системы металл — пленка чрезвычайно мало, поэтому оценить влияние каждого из параметров процесса пока не представляется возможным. Можно полагать, что наиболее

существенное влияние на механические свойства металла оказывает прочность сцепления с основой и содержание примесей внедрения в пленке, но для более полного выяснения этих практически важных вопросов необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С ОСНОВОЙ

Для обеспечения устойчивости работы конструкций с защитными покрытиями в условиях термических и механических воздействий, очень важно, чтобы прочность сцепления металлического покрытия с покрываемой поверхностью была высокой.

Типы сцепления

Различают три типа сцепления покрытия с основой: механическое, химическое и диффузионное [5]. Механическое сцепление возникает вследствие сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Механическое сцепление наблюдается в процессе осаждения материалов в условиях, когда не происходят диффузионные процессы и отсутствует химическое взаимодействие основы и покрытия. Как правило, механическое сцепление слоя с подложкой сильно зависит от шероховатости поверхности, ее чистоты и является недостаточно прочным.

Химическое сцепление возникает с образованием на границе раздела новых фаз, и прочность ее тем выше, чем больше химическое сродство между подложкой и покрытием.

В работе [126] при исследовании сцепления между тугоплавкими металлами и карбидом циркония в системах ZrC — Mo, ZrC — W, ZrC — Nb высказано предположение о новом типе сцепления, обусловленного донорно-акцепторным взаимодействием.

Наиболее надежное сцепление появляется при взаимной диффузии материала основы и покрытия. Химическое и диффузионное сцепления возникают при относительно высокой температуре, при которой эти процессы протекают с достаточной скоростью.

Для получения хорошего сцепления между основой и покрытием необходимо взаимодействие на толщине одного-двух моноатомных слоев. Практически такое взаимодействие (химическое и диффузионное) осуществляется в слоях толщиной до нескольких микрон.

Методы измерения прочности сцепления

Несмотря на то, что прочность сцепления покрытия с основой является весьма важной характеристикой, к сожалению, до сих пор еще не разработаны эффективные способы ее опре-

деления, и существующие методы дают в основном лишь качественную характеристику. Наиболее распространенными из них являются испытания на срез, растяжение и изгиб. В первых двух случаях прочность сцепления измеряется усилием, необходимым для отрыва покрытия от подложки. При этом прочность сцепления считается удовлетворительной, если разрушение происходит не по границе раздела, а по материалу покрытия или по материалу основы.

Приспособления для определения сдвиговой прочности сцепления описаны Гудменом [60]. Покрытие, обычно в форме кольца, наносят на образец цилиндрической формы, помещают в специальные захваты и прикладывают сдвиговые напряжения. Прочность сцепления может быть оценена примерно по такой же методике, путем приклеивания образца с покрытием к непокрытому образцу с последующим их разрывом [60]. Естественно, этот метод пригоден лишь в тех случаях, когда прочность склейки превосходит прочность сцепления основы с покрытием.

Достаточно простой и общедоступный метод качественного определения сцепления описан в работе [304]. Авторы использовали этот метод для оценки пригодности режима нанесения покрытий. Для исследований приготовлялись цилиндрические образцы длиной 12,5 *мм* с нанесением на боковую поверхность слоя толщиной 125 *мкм*. Затем образец подвергался деформации путем сжатия на гидравлическом прессе в направлении, параллельном поверхности. Сжатие проводилось по этапам при постоянно повышающемся давлении. После каждого сжатия (нагружения) образец проверялся. Для правильной оценки желательно, чтобы у материала покрытия всех образцов была одинаковая твердость. Сцепление считалось удовлетворительным, если образец с покрытием выдерживал сжатие на 20% без разрушения покрытия.

Для измерения напряжений, возникающих вследствие различия коэффициентов термического расширения покрытия и основы, характеризующих прочность сцепления, может быть использован прибор, схема которого приведена на рис. 5.8 [89]. Образец *1* в виде пластины размером 100×2 *мм*, на среднюю часть которого нанесено покрытие толщиной 1 *мм*, укрепляется одним концом на кварцевой стенке *2*. Другой конец образца соединяется с кварцевым стержнем *3*, с помощью которого изгиб образца регистрируется поворотом зеркала *4* и величина изгиба определяется по положению светового луча на шкале *5*. Прибор помещается в камеру, которая откачивается до остаточного давления 10^{-4} *мм рт. ст.*, температура измеряется Pt — (Pt — Rh)-термопарой. Скорость изменения температуры 20° в минуту. В опытах отмечается относительная деформация изгиба образца, равная 10^{-4}.

Напряжения в покрытии для достаточно тонких слоев в области упругой деформации определяются по формуле [13]

$$\sigma = \frac{4Eh_2^3 d}{3l^2 h_1 (h_1 + h_2)}, \qquad (5.1)$$

где E — модуль упругости основы; l — длина покрытой части образца; h_1, h_2 — толщины покрытия и основы; d — стрела прогиба образца.

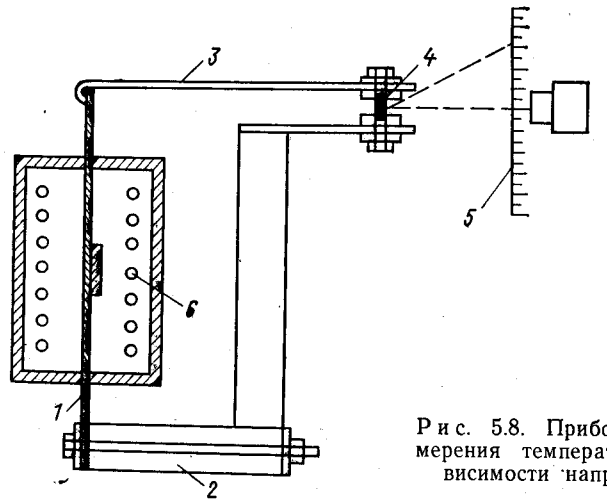


Рис. 5.8. Прибор для измерения температурной зависимости напряжений.

Часто для того чтобы качественно оценить прочность сцепления, покрытую проволоку подвергают изгибу, перегибу до излома. Так, в работе [85] качество сцепления рениевого покрытия с вольфрамовой проволокой определялось путем навивки ее на керн диаметром 300 *мкм*. Сцепление считалось удовлетворительным, если покрытие при этом не отслаивалось. Можно определить также количество циклов до разрушения при перегибе проволоки на керн определенного радиуса.

Лоренц и Майкл [125] оценку пластичности и прочности сцепления силицидных покрытий на плоских пластинах толщиной 2,54 *мм* из ниобия, тантала и их сплавов проводили испытанием образцов на изгиб вокруг стержня радиусом 1,27 *мм*.

Известны методы оценки сцепления керамических покрытий с металлической подложкой испытанием на изгиб [54].

Все эти методы не позволяют измерить абсолютную прочность сцепления двух материалов, вследствие того что невозможно избежать напряжений, возникающих в процессе измерения. Чтобы свести их к минимуму, применяют метод быстровращающегося ротора. В этом случае возникающие напряжения являются однородными и могут быть точно определены. Прочность сцепления непосредственно определяется, если материал покрытия наносить на подложку (ротор) не в виде сплошного слоя, а узкими полосами. Зная центробежную силу в момент отрыва покрытия от ротора, можно определить прочность сцепления. Измерения прочности соединения между материалами с помощью быстровращающегося ротора проводились еще в 1930 г. в США, где была проведена серия таких испытаний на воздухе. Однако эффект трения о воздух осложнял интерпретацию результатов.

В работе [239] исследовалась прочность сцепления с помощью быстровращающегося ротора, подвешенного в магнитном поле, в высоком вакууме. Ротор, изготовленный из ферромагнитного материала, с нанесенным покрытием свободно подвешивается в магнитном поле соленоида внутри стеклянной вакуумной камеры (остаточное давление не выше 10^{-6} *мм рт. ст.*). В вертикальном положении ротор удерживается автоматическим регулированием электрического тока в соленоиде [237—239]. Для устранения осцилляций вращающегося ротора используют специальное устройство. Скорость вращения определяется при помощи пучка света отражающегося от метки, нанесенной на роторе и периодически попадающего в фотоумножитель. Когда вследствие центробежных сил покрытие отрывается от ротора, скорость вращения последнего изменяется, что фиксируется по изменению частоты магнитного поля, необходимого для поддержания его в нормальном положении. Для исследований используют роторы диаметром от 0,008 до 3 *см*. Скорость вращения их достигает 10^6 *сек*$^{-1}$. При радиусе 0,022 *см* возникающая центробежная сила составляет около 10^9 *g*. Недостатком метода является то, что он может быть применен только к определению прочности сцепления покрытий на ферромагнитных материалах.

Мозес и Витт [317] предложили измерять прочность сцепления покрытий с металлической подложкой ультразвуковым методом. Покрытие наносят на торец металлического цилиндра, вдоль оси цилиндра возбуждаются ультразвуковые колебания, частота и амплитуда которых регистрируются. При определенных критических значениях частоты ω и амплитуды a наблюдается отслаивание слоя покрытия. Тогда, зная площадь покрытой поверхности S, толщину слоя σ и плотность вещества покрытия ρ, можно рассчитать силу, действующую на слой покрытия в момент отрыва:

$$F = \omega^2 a \sigma \rho S.$$

Прочность сцепления определяют, относя силу F к единице поверхности.

Все вышеописанные способы определения прочности сцепления проводились при комнатной температуре. Однако большинство покрытий предназначено для эксплуатации при высокой

температуре, и в этих условиях на прочность сцепления влияют также различия в температурных зависимостях коэффициентов линейного расширения, возникающие внутренние напряжения и различие в других характеристиках покрытия и подложки.

Известно несколько работ, в которых исследуется прочность сцепления покрытия с основой при высокой температуре. В работе [126] приведена схема установки для определения тем-

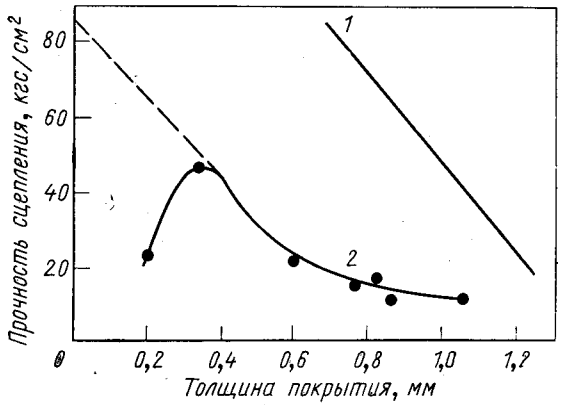


Рис. 5.9. Прочность сцепления покрытия из окиси алюминия со сталью.

пературной зависимости прочности сцепления двух материалов и описано приспособление, с помощью которого можно измерить прочность сцепления окиси алюминия со сталью и карбида циркония с тугоплавкими металлами. На рис. 5.9 представлены зависимости прочности сцепления окиси алюминия со сталью (ГОСТ 380—60, группа А) при температуре 20° С (кривая *1*) и при 800° С в вакууме 10^{-3} *мм рт. ст.* (кривая *2*). Видно, что прочность сцепления уменьшается с увеличением температуры. В работе [126] исследована температурная зависимость прочности сцепления карбида циркония с молибденом, вольфрамом и ниобием. Наибольшая сила связи наблюдается для системы ZrC — Nb, наименьшая — для ZrC — Mo. Влияние температуры и толщины слоя ZrC на прочность сцепления его с молибденовой и вольфрамовой подложками показано на рис. 5.10. Увеличение температуры приводит к уменьшению прочности сцепления. Прочность сцепления покрытия с вольфрамовой основой уменьшается значительно быстрее, чем с молибденовой.

Термические напряжения

На прочность сцепления сильное отрицательное влияние могут оказывать термические напряжения, возникающие в зоне контакта покрытия и подложки главным образом из-за раз-

личия коэффициентов термического расширения используемых материалов. Если в покрытиях существуют напряжения сжатия, то возникают усилия, ослабляющие прочность сцепления и часто приводящие к отслаиванию покрытий от основы. При напряжениях растяжения в покрытиях часто возникают трещины, которые снижают защитные свойства слоев. Поэтому снижение

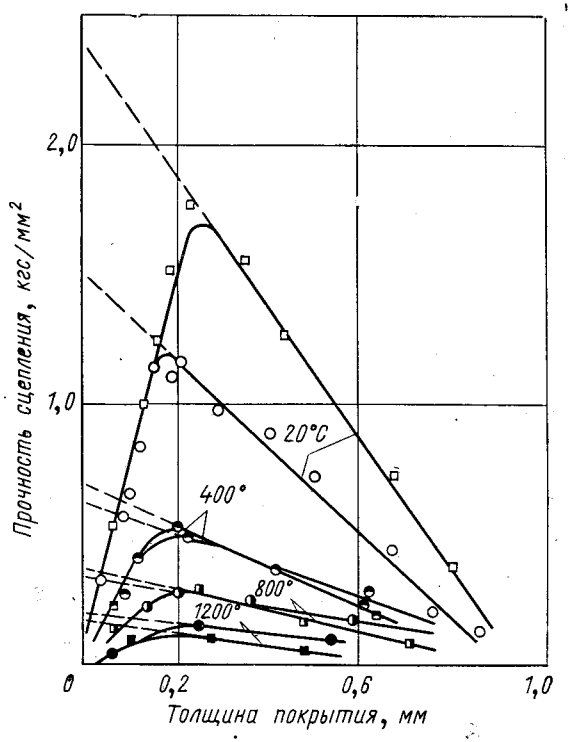


Рис. 5.10. Прочность сцепления покрытия из карбида циркония с вольфрамом (□) и молибденом (○) в зависимости от толщины слоя и температуры испытаний.

напряжений в покрытиях и достижение высокой прочности сцепления покрытия с основой являются очень важными проблемами.

Существуют следующие способы снижения напряжений в осаждаемых слоях [5]: 1) подбор соответствующих свойств покрытия и основы; 2) уменьшение толщины покрытия; 3) увеличение радиуса кривизны покрываемой поверхности; 4) образование между покрытием и основой промежуточного слоя; 5) получение заданной структуры покрытий.

Примером хорошего согласования свойств основы и покрытия могут служить иридиевые слои на графите [310]. Иридий и графит имеют одинаковую зависимость коэффициента термического расширения от температуры в области 100—1100° С. И хотя выше 1100° С наблюдается значительное различие их характеристик, при высокой температуре иридий становится достаточно пластичным и поэтому сцепление остается прочным. Причиной плохого сцепления основы с покрытием могут быть окислы, появляющиеся на покрываемой поверхности вследствие течи в системе очистки газов и нарушения герметичности реакционной камеры, а также посторонние примеси в источнике металлсодержащего соединения, наличие окислов, оксигалогенидов или других загрязнений на стенках реакционной камеры [331]. Особые меры предосторожности против загрязнений должны применяться при нанесении покрытий на легкоокисляющиеся материалы (Ti, Zr, Ta, Nb и их сплавы), образующие устойчивые окислы, карбиды и т. д.

При охлаждении или при нагревании выше температуры осаждения в покрытиях возникают большие внутренние напряжения, особенно в анизотропных материалах, в связи с ярко выраженной текстурированностью таких покрытий [245], поэтому наилучшими условиями работы для покрытий следует считать температуру, близкую к температуре нанесения покрытия.

В последнее время появилось много работ, посвященных исследованию напряжений в металлических пленках, полученных различными методами [2, 56, 111, 113, 122, 168, 206], и выяснению связи напряжений с физико-химическими свойствами пленок. Эти напряжения имеют различное происхождение [206]. Напряжения, возникающие из-за различия коэффициентов термического расширения покрытия и основы, при введении некоторых упрощений [5] могут быть вычислены по известному уравнению

$$\tau = \frac{(\alpha_{\text{п}} - \alpha_{\text{Me}})\,\Delta T}{\frac{1-\mu_{\text{п}}}{E_{\text{п}}} + \frac{1-\mu_{\text{Me}}}{E_{\text{Me}}} \cdot \frac{h_{\text{п}}}{h_{\text{Me}}}}. \qquad (5.2)$$

Напряжения в металлической подложке связаны с напряжениями в покрытии соотношением

$$\tau_{\text{Me}} = -\tau_{\text{п}} \frac{h_{\text{п}}}{h_{\text{Me}}}, \qquad (5.3)$$

где $\alpha_{\text{п}}$, α_{Me} — средние коэффициенты линейного расширения покрытия и металла в интервале температур ΔT; ΔT — разность между температурой получения покрытия и комнатной температурой; $h_{\text{п}}$, h_{Me} — толщины слоя покрытия и металлической подложки; $E_{\text{п}}$, E_{Me} — модули упругости покрытия и металла; $\mu_{\text{п}}$, μ_{Me} — коэффициенты Пуассона; знак «минус» означает напряжения сжатия.

Из формулы (5.2) следует, что термические напряжения могут быть уменьшены правильным подбором материалов покрытия и основы ($\alpha_{\text{п}} \approx \alpha_{\text{Me}}$), а также уменьшением $E_{\text{п}}$ и E_{Me}. Уменьшение ΔT, т. е. правильный выбор температурного режима осаждения, также весьма существен для снижения напряжений. В табл. 5.14 приведены напряжения I рода в молибдене, осажденном на различных подложках методом термического разложения гексакарбонила молибдена [113].

Таблица 5.14

Напряжения I рода в молибденовых покрытиях, полученных при температуре подложки 800°С

Материал подложки	α, 10^{-6} *град*$^{-1}$	$\sigma_{0,2}$, *кгс/мм*^{2}	$\alpha_{\text{Mo}} - \alpha_{\text{Me}}$, 10^{-6} *град*	Напряжения I рода, *кгс/мм*^{2}
W	4,44	70	+0,76	+9
Mo	5,2	38,5	0	0
Nb	7,1	19,8	—1,9	—8
Ta	6,6	27,6	—1,4	—14
Ni	12,8	14	—7,6	—16
Cu	16,7	7	—11,5	—25

Величина этих напряжений сильно зависит от материала подложки и связана с изменением разности коэффициентов термического расширения материалов покрытия и подложки ($\alpha_{\text{п}} - \alpha_{\text{Me}}$). При положительной разности $\Delta\alpha = \alpha_{\text{п}} - \alpha_{\text{Me}} > 0$ (например, при осаждении на вольфрам) в покрытии, как показывают измерения, существуют напряжения растяжения; для подложек с $\alpha < 0$ (Ni, Cu, Ta, Nb) напряжения являются сжимающими. При осаждении на молибденовую подложку ($\Delta\alpha = 0$) напряжения I рода отсутствуют.

Теоретический расчет по формуле (5.2) плохо согласуется с экспериментальными результатами (например, при осаждении на медную и никелевую подложки это различие очень велико). Причина значительных расхождений очевидно в том, что формула (5.2) выведена без учета релаксации напряжений. Однако при высокой температуре, необходимой для проведения процессов кристаллизации из газовой фазы, релаксация напряжений в материалах подложки и пленки играет существенную роль, так как при этой температуре многие материалы обладают значительной ползучестью. Чем ниже предел текучести одного из материалов, тем ниже уровень напряжений в покрытии.

Для количественной оценки термических напряжений использовалась формула, полученная в работе [80] и учитывающая высокотемпературную ползучесть.

Полученные по ней значения напряжений гораздо лучше согласуются с экспериментальными. По этой формуле можно

оценить также предельно допустимые значения скоростей нагрева или охлаждения системы подложка — покрытие, что представляет особый интерес при работе такой системы в условиях термоударов. Теоретическая оценка термических напряжений позволяет подбирать материалы подложки и условия осаждения для получения покрытий, имеющих хорошую прочность сцепления с подложкой [113].

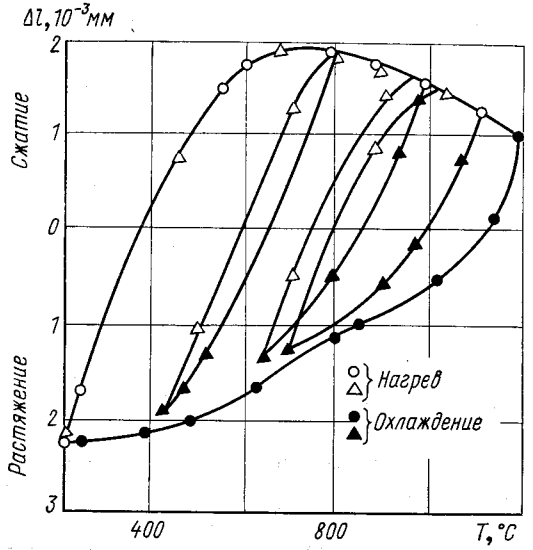


Рис. 5.11. Температурная зависимость стрелы прогиба образца с хромовым покрытием на молибдене; при изменении температуры от 200 до 1200° С (○, ●) и при циклическом нагревании в различных температурных интервалах (△, ▲).

На рис. 5.11 показано изменение стрелы прогиба, пропорциональное возникающим напряжениям, образца с хромовым покрытием, полученным осаждением в вакууме 10^{-5} *мм рт. ст.* В процессе нагревания и охлаждения образца при некоторой температуре наблюдается изменение наклона кривой. Излом на кривых наблюдается при различной температуре после достижения определенных напряжений, соответствующих переходу от упругой деформации к неупругой. В результате неупругой деформации при переходе от нагрева к охлаждению и наоборот происходит смещение «нейтральной» точки и величина напряжений при данной температуре изменяется в зависимости от степени предварительной деформации.

Неупругая деформация в результате возникающих напряжений при теплосменах в области низкой температуры наступает после достижения напряжений 8 *кгс/мм*^{2}, которое соответствует изменению температуры на 400°.

Величина предельных напряжений, при которых наступает неупругая деформация, может зависеть как от деформируемости самого покрытия, так и от прочности сцепления его с основой.

Для выяснения факторов, влияющих на величину предельных напряжений, а также для оценки качества сцепления по температурной зависимости напряжений исследовались образцы с различной прочностью сцепления покрытия с основой.

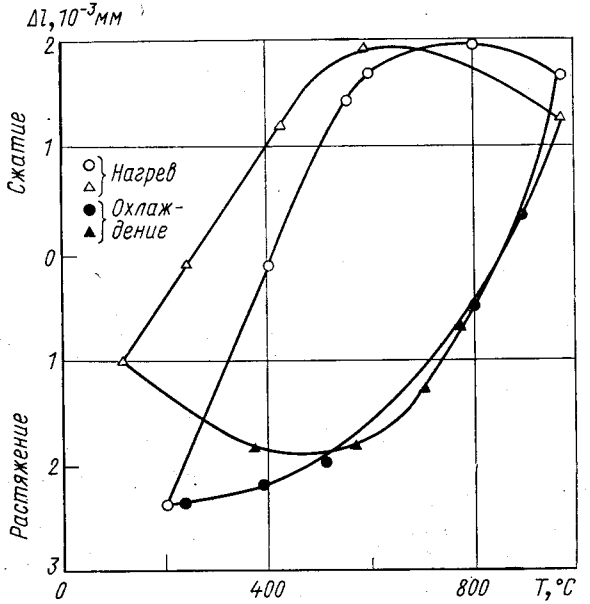


Рис. 5.12. Температурная зависимость стрелы прогиба с покрытием, нанесенным на неокисленный (○, ●) молибден и окисленный при 400° С (△, ▲) и при 600° С (□, ■).

Для уменьшения прочности сцепления покрытия наносились на молибден с различной степенью окисления поверхности. Для повышения прочности сцепления увеличивалась шероховатость поверхности, а также проводился дополнительный отжиг образцов для увеличения промежуточного диффузионного слоя.

На рис. 5.12 представлена температурная зависимость стрелы прогиба образцов с покрытиями, нанесенными на неокисленный молибден и окисленный при 400 и 600° С. Покрытия одинаковой толщины получали в одних и тех же условиях. У покрытия, нанесенного на молибден, окисленный при 600° С, предельные напряжения во всем интервале температур меньше,

чем у покрытия, нанесенного на неокисленный молибден. У покрытия, нанесенного на молибден, окисленный при 400° С, начиная с $T \approx 700°$ С напряжения также меньше, чем у неокисленного образца. Так как тонкая окисная пленка заметно не влияет на свойства покрытия (что было подтверждено, в частности, измерением микротвердости), уменьшение предельных напряжений может быть обусловлено только уменьшением связи покрытия с основой.

После кратковременного отжига при высокой температуре образца, окисленного при 400° С, температурная зависимость напряжений у него становится такой же, как и у неокисленного. Дальнейший отжиг не приводит к увеличению предельных напряжений. Нанесение покрытия на шероховатую поверхность также не приводит к заметному увеличению предельных напряжений по сравнению с неокисленным образцом. Эти опыты показывают, что величина предельных напряжений у покрытий, нанесенных на неокисленный молибден, определяется деформацией самого покрытия. Так как покрытие и основа однородны и изгиб образца мал, то напряжения можно считать одинаковыми по толщине покрытия. Прочность сцепления с основой покрытия, нанесенного на неокисленный молибден, очевидно, близка к прочности покрытия.

На пластичность хрома сильно влияют примеси, в частности газовые, поэтому исследовалось влияние остаточного давления в камере на образование покрытий и их поведение при теплосменах. На рис. 5.13 приведена температурная зависимость стрелы прогиба образцов молибдена с покрытиями из хрома, нанесенными в вакууме 10^{-5} и 10^{-3} *мм рт. ст.* Так как величина напряжений, при которых наступает неупругая деформация, зависит как от состояния покрытия, так и от сцепления его с основой, то, чтобы исключить влияние сцепления на ход температурной зависимости напряжений, первые слои (5—10 *мкм*) покрытия на всех образцах наносились в одинаковых условиях вакуума (10^{-5} *мм рт. ст.*), после чего на одной из партий образцов молибдена осаждение слоя хрома продолжалось в вакууме 10^{-3} *мм рт. ст.*

Как видно из рисунка, при охлаждении от 1000 до 100° С покрытие, полученное в вакууме с остаточным давлением 10^{-3} *мм рт. ст.*, выдерживает меньшее напряжение растяжения, чем нанесенное в вакууме с остаточным давлением 10^{-5} *мм рт. ст.*, что, очевидно, связано с появлением при $\sim 500°$ С трещин в покрытии. На некоторых образцах трещины наблюдались визуально. Отметим, что трещины появляются в области неупругих деформаций.

Кроме постоянных в покрытии могут возникать временные напряжения [5], действующие лишь в момент нагревания или охлаждения и вызванные в основном градиентом температур. Эти напряжения особенно опасны в условиях термоудара. Временные напряжения в основе оцениваются с помощью критерия Био [5]:

$$\mathrm{Bi} = \frac{h\chi}{2\lambda}, \qquad (5.4)$$

где χ — коэффициент суммарной теплопередачи между окружающей средой и телом; λ — коэффициент теплопроводности;

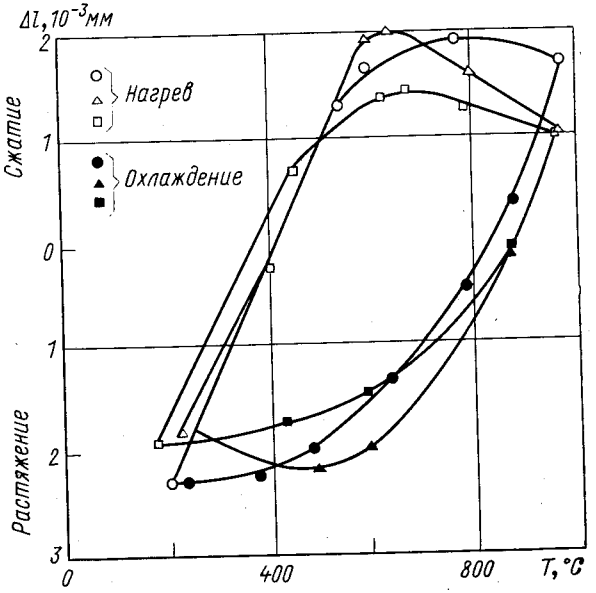


Рис. 5.13. Температурная зависимость стрелы прогиба молибденового образца с хромовым покрытием, полученным в вакууме $\sim 10^{-5}$ *мм рт. ст.* (○, ●) и $\sim 10^{-3}$ *мм рт. ст.* (△, ▲).

h — толщина покрытия. Временные термические напряжения могут быть снижены увеличением коэффициента теплопроводности λ и уменьшением h и χ.

Хотя сказанное выше относится к напряжениям в основе, те же соображения действительны для покрытий из гомогенных и изотропных материалов [5]. Известно, [245] что термические напряжения, возникающие в слоях вольфрама, осажденных водородным восстановлением гексафторида вольфрама на графите, приводили при охлаждении к растрескиванию, так как эти напряжения превышали деформируемость вольфрама, обладающего резко выраженной столбчатой структурой.

Способы повышения прочности сцепления

Чтобы повысить прочность механического сцепления, поверхность, на которую наносится слой, обрабатывают крупно-

зернистыми абразивами. Иногда для получения шероховатой поверхности на тугоплавких металлах применяют электрохимическое травление. Так, Обухов и др. [147] с целью получения прочного сцепления покрытия с подложкой из молибдена предлагают проводить электрохимическую обработку ее в растворе железосинеродистого калия (100 *г/л*), 70%-ной серной кислоты (70 *мл/л*) и 10%-ной соляной кислоты (90 *мл/л*) при комнатной температуре; рекомендуемая ими плотность тока составляет 0,3—0,5 *а/см*^{2}.

Очистка поверхности. Для получения прочного сцепления основы с покрытием очень важное значение имеет тщательная очистка покрываемой поверхности от различных загрязнений, жиров, окисных пленок и т. д. Очистка может проводиться механическим путем, с помощью металлических щеток, наждачных кругов, шлифовальной бумаги, пескоструйного аппарата, ультразвуковой обработки, химическим и электрохимическим травлением, ионной бомбардировкой и т. п. Способ очистки поверхности определяется материалами основы и покрытия и геометрией покрываемого изделия. К сожалению, в литературе имеются лишь весьма отрывочные сведения о методах и технологии подготовки поверхности для осаждения тугоплавких покрытий кристаллизацией из газовой фазы. Так, Шрофф и Борроми [355] отмечают, что сцепление слоя вольфрама, полученного водородным восстановлением его гексафторида, с танталом и ниобием улучшается, если поверхность предварительно механически отшлифована или обработана песком. Хорошие результаты дает также предварительная шлифовка поверхности шлифовальной бумагой и последующая ультразвуковая обработка [320]. Механическая обработка кроме удаления загрязнений с поверхности приводит также к сглаживанию кромок и острых углов, что положительно сказывается на увеличении срока службы покрытий при высокой температуре. По данным, приведенным в работе [195], механическая обработка поверхности перед нанесением покрытий повышает их долговечность на 33% для покрытий на молибдене и на 51% для покрытий на ниобий.

Для удаления окислов с металлических поверхностей весьма эффективны методы химического и электрохимического травления. В табл. 5.15 приведены некоторые технологические режимы удаления окислов перед нанесением покрытий [200].

При снятии окисной пленки с поверхности молибдена путем обработки щелочами с добавками перекиси водорода трудно избежать перетравливания металла. Применение в качестве травителя щелочного раствора с содержанием 20% щавелевокислого калия и 7,5% перекиси водорода позволяет снимать окисную пленку с молибдена без перетравливания [189]. Лучшие результаты по очистке поверхности ниобия по сравнению со способами, указанными в табл. 5.15, дает применение в качестве травителя 1 М раствора щавелевой кислоты с добавками 0,01 М раствора салициловой кислоты [188].

Таблица 5.15

Режимы удаления океслов с поверхности перед нанесением покрытия [200]

Металл	Химическое травление	Электролитическое травление
Mo	1) 1:1 (25% HNO_3 + 25% HF) 2) Ферроцианид калия 100—300 *г/дм*^{3} 3) Гидроокись калия 100 *г/см*^{3}, 15—18 °C 4) $HNO_3 : HF : H_2O$ = =3:2:2	1) 70,% H_2SO_4, 2—4 *ка/м*^{2}, 2—3 *мин* 2) Смесь H_2SO_4:H_3PO_4=1:1, 02—1 *ка*, 2—3 *мин* 3) Раствор 100 *г/дм*^{3} Cr_2O_3, 10 *г/дм*^{3} $Na_2Cr_2O_7$, 3,5 *ка/м*^{2}, 2 *мин*; 60 анодно-катодных циклов при 1—3 *ка/м*^{2} в течение 2—3 *мин* в 10—50%-ном растворе. Осадок смыть в спирте или в HNO_3. 4) 60 анодно-катодных циклов при 1—3 *ка/м*^{2} в течение 2—3 *мин* в смеси H_2SO_4—H_3PO_4. Осадок смыть в Cr_2O_3.
Nb	HNO_3:HF:H_2O= =3:2:2	Анодно-катодное травление, как для молибдена
Ta	$3HNO_3$:2HF:$2H_2O$ = =3:2:2	Анодно-катодное травление, как для молибдена
W	—	Анодно-катодное травление, как для молибдена; 60 анодно-катодных циклов при 1,5 *в* в 5 — 25%-ном растворе NaOH в течение 1—30 *мин*.
Ti Жаропрочные сплавы на основе Co.	10÷20% HNO_3 + 2% HF HNO_3:HF:H_2O=3:2:2	H_2SO_4:H_3PO_4 = 1:1, как для молибдена

Химическому травлению обычно предшествует обезжиривание поверхности различными органическими растворителями (наиболее часто применяют бензин, ацетон, спирт) или щелочными растворами.

В работе [195] описываются способы очистки металлических поверхностей от жиров и некоторых окисных пленок щелочными, нейтральными и кислотными моющими средствами, а также органическими растворителями типа трихлорэтилена, четыреххлористого углерода и другими и приводятся методы качественной оценки чистоты поверхности.

Следует отметить, что из многих известных способов обработки поверхности для данной группы материалов трудно ука-

зать наилучший из-за отсутствия количественных данных о прочности сцепления при различных методах обработки поверхности.

Из количественных методов определения чистоты поверхностей монокристаллов в настоящее время известны метод дифракции медленных электронов, определение фотоэлектрической разности потенциалов и фотоэлектрической работы выхода электронов, исследование коэффициента отражения электронов с энергией от 0 до 3 *эв* [202]. Однако пока эти методы могут быть применимы только к поверхностям монокристаллов. Исследования такого рода на поликристаллических образцах носят только качественный характер.

При нанесении покрытий на молибденовые и вольфрамовые поверхности для окончательного удаления окисных пленок после механической и электрохимической обработок проводят отжиг образцов в чистом водороде при температуре 950° С в течение 30 *мин,* что обеспечивает восстановление окислов молибдена и вольфрама [219].

В работе [341] перед осаждением иридия, молибдена, вольфрама и сплава алюминия с танталом на подложку из электролитической меди очистка поверхности вначале производилась в *n*-гексане с применением ультразвукового вибратора. После промывки гексаном и осушки струей воздуха поверхность обрабатывалась пескоструйным аппаратом. В качестве абразивного материала использовалась окись алюминия с размером частиц 0,07 *мм.* Затем производилась промывка в *n*-гексане с применением ультразвукового вибратора.

Перед нанесением нитрида кремния на молибден поверхность его очищалась ацетоном, горячим водным раствором щелочи, горячей хромовой кислотой, промывалась дистиллированной водой и окончательно высушивалась папиросной бумагой [234].

Высокая чистота покрываемой поверхности может быть достигнута в результате ионной бомбардировки [164, 219], особенно если этот процесс проводится непосредственно в реакционной камере без разгерметизации ее, как это имеет место, например, при проведении осаждения из газовой фазы в тлеющем разряде (см. гл. 4). Получение покрытий в тлеющем разряде с предварительной обработкой поверхности катодным травлением позволяет существенно улучшить прочность сцепления их с основой. Очистку поверхности можно проводить, применяя тлеющий разряд [175].

Проведение предварительной обработки поверхности особенно важно в тех случаях, когда диффузионного сцепления получить по каким-либо причинам невозможно или оно крайне мало. Так, Оуэн [331] отмечает, что очень трудно получить прочные вольфрамовые покрытия на медной подложке, так как растворимость вольфрама в меди весьма незначительна и хорошая адгезия при этом обеспечивается только силами Ван-дер-Ваальса.

Результаты других авторов [304] свидетельствуют о том, что проведение специальной обработки поверхности и правильный выбор режимов осаждения могут привести к существенному улучшению сцепления. Так, для получения хорошего сцепления со слоями молибдена и вольфрама медь нужно нагреть до 500° С в сухом или влажном водороде, железо и сталь до 500° С в сухом водороде, потом железо нагревать от 500 до 600° С и сталь до 800° С во влажном водороде [370]. Было установлено, что при температуре 500—800° С очистка поверхности во влажном водороде лучше, чем в сухом. (Специальными исследованиями было показано, что окисная пленка F_3O_4 во влажном водороде удаляется значительно быстрее, чем в сухом.) При температуре ниже 500° С сухой водород для снижения содержания окислов железа применять нецелесообразно, а влажный водород окисляет поверхность. Поэтому следует применять следующую обработку: нагревать образец в сухом водороде, а влажным водородом заполнять камеру после того, как температура образца достигнет 500° С [304].

Хорошее сцепление с Fe, Ni, Co и сталями можно получить при нагревании образцов от комнатной температуры даже в водороде, содержащем 8% водных паров. Конечно, образование некоторых окислов возможно и при низкой температуре, но при быстром увеличении температуры образования окисной пленки слишком незначительно и не влияет на сцепление. После предварительной очистки и обработки поверхности водородом для получения хорошего сцепления рекомендуется [304] проводить осаждение при возможно высокой температуре и очень малой скорости осаждения. Для стали рекомендуется температура 800° С железа — 600—800° С, меди — 800° С и выше; для железа и стали температура 800° С является предельной, так как при более высокой температуре углерод из стали или железа диффундирует в молибден с заметной скоростью, что приводит к образованию карбида молибдена на поверхности раздела и сильному ослаблению сцепления между сталью и покрытием.

Промежуточный слой. Важным средством снижения напряжений и увеличения прочности сцепления является образование промежуточного слоя с согласованными свойствами покрытия и подложки в результате нанесения специального слоя или вследствие взаимодиффузии.

В работе [279] отмечается, что при получении покрытий из рения на вольфраме методом термического разложения пентахлорида рения между вольфрамом и рением образуется промежуточный слой W_2Re_3, который способствует увеличению прочности сцепления покрытия.

Раймонд [343] при нанесении молибденовых покрытий на внутреннюю поверхность трубок из нержавеющей стали в каче-

стве промежуточного слоя использовал Cu, Ni и Co. Осаждение проводилось как электролитическим (Cu, Ni), так и химическим (Co, Ni) способом. Лучшие результаты были получены с кобальтовым подслоем.

Промежуточный слой может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на прочность сцепления. Увеличение толщины промежуточного слоя не всегда ведет к лучшему согласованию свойств металла и покрытия. Если образуются слои, обладающие малой механической прочностью, увеличение толщины промежуточного слоя приводит к увеличению напряжений в покрытии и снижению его прочности.

Влияние различных промежуточных слоев на прочность сцепления покрытия из окиси алюминия со сталью марки Ст. 3 исследовано в работе [55]. Окись алюминия наносилась плазменным напылением. В качестве промежуточных слоев использовались Mo, W, нихром (с содержанием хрома 18—20%), сталь Х18Н9, ГОСТ 5949—61, пружинная сталь, ГОСТ 2052—53, марки 65Г, мягкая углеродистая сталь, ГОСТ 380—60, группа А.

Прочность сцепления определялась двумя способами: испытанием на отрыв и на термостойкость. Поверхность образцов подвергалась шлифованию и пескоструйной обработке чугунной крошкой.

В табл. 5.16 приведены данные по влиянию различных промежуточных слоев на прочность сцепления покрытия из окиси алюминия со сталью. Результаты испытаний прочности сцепления покрытия и подложки при различных видах ее обработки собраны в табл. 5.17.

Таблица 5.16

Влияние материала подслоя на прочность сцепления покрытия из окиси алюминия со сталью [55]

Подслой	Прочность при отрыве, *кгс/см²*
Без подслоя	35
Mo	66
Сталь мягкая, ГОСТ 380—60, группа А	71
Сталь пружинная, ГОСТ 2052—53, марка 65Г	76
Вольфрам	77
Сталь нержавеющая, ГОСТ 5949—61, марки Х18Н9	82
Нихром	84

Из приведенных данных следует, что прочность сцепления покрытия со сталью при наличии подслоя из любого применяемого материала выше, чем без подслоя. Предварительная обработка поверхности улучшила сцепление, причем пескоструйная обработка давала лучшие результаты, чем шлифовка. В табл. 5.18 приведены данные о термостойкости покрытий из окиси алюминия с различными подслоями. Лучшими промежуточными слоями для покрытия из окиси алюминия на стали являются нержавеющая сталь и нихром.

Таблица 5.17

Влияние материала подслоя и обработки поверхности на прочность сцепления покрытия из окиси алюминия со сталью [55]

Подслой	Прочность при отрыве, *кгс/см²*	
	Пескоструйная обработка	Шлифовка
Сталь пружинная ГОСТ 2052—53, марка 65Г	266	80
Сталь мягкая ГОСТ 380—60, группа А	244	89
W	224	166
Mo	197	170
Сталь нержавеющая ГОСТ 5949—61, марка Х18Н9	245	183
Нихром	358	336

Таблица 5.18

Влияние материала подслоя на термостойкость покрытия из окиси алюминия [55]

Подслой	Число теплосмен до отслаивания покрытия	Подслой	Число теплосмен до отслаивания покрытия
Mo	0—1	Сталь мягкая, ГОСТ 380—60, группа А	4—12
W	0—1	Нихром	19—48
Без подслоя	2—5	Сталь Х18Н9	25—48
Сталь пружинная, ГОСТ 2052—53, марка 65Г	4—9		

Образование между покрытием и подложкой диффузионного слоя дает сцепление, более прочное и термически более стойкое, чем механическое. В связи с этим технология нанесения одних и тех же покрытий на различные материалы может существенно различаться.

Так, при нанесении покрытия Nb_3Sn на проволоку большое значение имеет подбор металла подложки [207]. Проволоки из вольфрама и тантала оказались, например, непригодными вследствие осаждения на них металлического ниобия еще до кристаллизации фазы Nb_3Sn. На платиновой проволоке получается однофазное покрытие хорошего качества. В качестве подложек для нанесения Nb_3Sn рекомендуются Os, Ir, Pt, Au.

Существенное значение при этом имеет малое различие в коэффициентах теплового расширения. Если у подложки коэффициент теплового расширения ниже, чем у покрытия, в покрытии возникают растягивающие напряжения и, когда касательные растягивающие напряжения превышают прочность

покрытия на разрыв, в нем возникают трещины. Применение подложек с коэффициентами термического расширения, превышающими коэффициент расширения покрытия, создает сжимающие напряжения. Например, напряжение для покрытий из Nb_3Sn, нанесенных на платиновую подложку, составляет 15 *кгс/мм*^{2}, а для покрытий, нанесенных на ленту из никелевого сплава, 180 *кгс/мм*^{2}.

Выбор материала подложки играет важную роль для получения не только хорошего сцепления, но и чистых материалов. Так, для получения карбида кремния полупроводниковой чистоты обычно используют чистый графит.

Если материалы покрытия и подложки образуют непрерывный ряд твердых растворов, то возникающий в процессе осаждения или последующего отжига диффузионный слой существенно ослабляет возникающие напряжения [304, 343].

Промежуточный диффузионный слой может быть создан либо при температуре нанесения слоя, либо при более высокой температуре в процессе последующего отжига. Так, при получении рениевых покрытий методом термической диссоциации его оксихлоридов на молибдене и вольфраме при температуре подложки ниже 1200° С сцепление нанесенного слоя с подложкой в основном механическое [85], для достижения диффузионного сцепления покрытие необходимо осаждать или отжигать при более высокой температуре.

При осаждении рениевых покрытий на вольфрамовой проволоке путем водородного восстановления карбонила рения лучшее сцепление достигалось обработкой поверхности проволоки в течение 3 *мин* при температуре 900—1000° С в потоке увлажненного водорода с последующим осаждением рения при температуре 500—600° С [44]. Достаточно хорошее сцепление можно получить, проводя первоначальный процесс осаждения при максимально возможной для данной системы температуре и малой скорости осаждения, составляющей одну десятую скорости, которая используется при получении основного покрытия и давлении водорода, равном половине применяемого давления [304].

При осаждении тугоплавких металлов из их карбонилов и хлоридов возможно нанесение первых слоев в высокотемпературном режиме для получения диффузионного сцепления. Однако при этом необходимо предотвратить реакцию в газовой фазе (см. гл. 4), так как прочность сцепления при этом ухудшается вследствие выпадения кристаллитов на покрываемую поверхность. Это явление, в частности, может наблюдаться при водородном восстановлении фторидов, так как порог начала реакции в газовой фазе для них невелик. В данном случае необходимо проводить диффузионный отжиг либо непосредственно в камере осаждения после нанесения покрытия, либо в специальных вакуумных камерах.

Создание диффузионной зоны шириной 1,0—10 *мкм*, вероятно, вполне достаточно для обеспечения прочного сцепления между покрытием и основой.

Если в промежуточном слое в процессе диффузии образуются хрупкие интерметаллические фазы, это может привести к нарушению сцепления с покрываемой поверхностью [5]. При нанесении молибденовых покрытий на сталь или железо причиной плохого сцепления является хрупкая интерметаллическая ε-фаза, соответствующая Fe_3Mo [215].

Хорошее сцепление трудно получить и в том случае, когда металлы нерастворимы друг в друге или взаимная диффузия недостаточна, как, например, при нанесении молибденовых, вольфрамовых, танталовых покрытий на медь [195]. Препятствует хорошей адгезии присутствие на поверхности раздела карбидов или окислов металлов и других соединений, образование которых может быть связано с миграцией углерода и кислорода из материала подложки, либо осаждение в условиях, благоприятствующих образованию карбидов, окислов, оксигалогенидов или продуктов неполного разложения (восстановления) металлсодержащих соединений.

В работе [215] сообщается, что при отжиге молибденового покрытия на никеле при температуре 900° С образуется слой промежуточной фазы MoNi толщиной 1 *мкм*, обеспечивающий прочное сцепление молибдена с никелем. Однако выдержка покрытого образца при температуре 1175° С в течение 11 *ч* ведет к пятикратному увеличению толщины интерметаллического слоя и к значительному ухудшению сцепления. Для достижения оптимального сцепления целесообразно проводить осаждение при температуре ~950° С или делать соответствующую термообработку при этой температуре.

Для предотвращения образования хрупкого слоя интерметаллида некоторые исследователи применяли двойной подслой из никеля и хрома [195]. Хром обладает промежуточным между никелем и молибденом коэффициентом термического расширения, что увеличивает сцепление никеля с молибденом. Кроме того, хром и молибден хорошо растворимы друг в друге. Нанесение двойного электролитического хромоникелевого подслоя способствует лучшему согласованию свойств стали и молибдена. Режимы электролитического осаждения никеля и хрома можно найти в работе [195]. Иногда для предотвращения образования хрупких промежуточных слоев используют нанесение барьерных слоев из золота, палладия, родия [195]. Наилучшие результаты получены при использовании золота. Существуют и некоторые другие способы увеличения прочности сцепления покрытия с основой.

Оуэн [331] считает, что основным фактором, положительно влияющим на адгезию, является скорость образования летучих соединений (например, хлоридов) с материалом подложки, ме-

нее устойчивых, чем металлсодержащие соединения, используемые для образования покрытия. Хорошая адгезия слоев молибдена может быть получена на таких металлах, как Ni, Co, Rh, хлориды которых менее устойчивы, чем хлориды молибдена [331].

Возникновение химической связи между покрытием и основой, благоприятствующее хорошему сцеплению, можно ускорить активацией осаждаемых атомов. Предварительной активацией металлсодержащего соединения (например, предварительным подогревом хлорида молибдена) можно получить молибденовые покрытия с хорошим сцеплением при низкой для хлоридного процесса температуре (390—500° С), в то время как без предварительной активации прочность сцепления покрытия с подложкой неудовлетворительная, даже если осаждение ведется при 500—700° С [95].

К аналогичному результату приводит осаждение в электрическом поле, в СВЧ-поле, в тлеющем разряде и т. д. Термическим разложением карбонилов металлов (при малой их энергии активации разложения (~ 10 *ккал/моль*) удается в интервале температуры 460—1000° С получить покрытия, обладающие большей прочностью сцепления по сравнению с покрытиями, полученными другими методами (хлоридным, фторидным). Метод термического разложения карбонилов металлов, особенно в сочетании с предварительной активацией паров карбонила, с успехом может применяться при относительно низкой температуре подложки в тех случаях, когда другими газофазными методами образование металлических покрытий с хорошей адгезией невозможно.

Если о прочности сцепления металлических покрытий с металлическими подложками имеются некоторые количественные данные, то для систем металл—неметалл есть лишь качественные сведения (хорошее сцепление или плохое). Так, в работе Миллера и Барнета [315] указывается, что сцепление между вольфрамом, осажденным из WF_6, и подложкой из сапфира лучше, чем между вольфрамом и пирексом. Относительно природы этих явлений авторы даже не высказывают общих соображений. Это связано, по-видимому, с тем, что исследователей в большинстве случаев интересует только возможность практического применения тех или иных неметаллических подложек.

Систематические исследования в этой области только начинаются.

• ПРОБЛЕМА ПЛОТНОСТИ

Плотность металлов

Получение материалов с плотностью, близкой или равной теоретической, крайне необходимо. Многочисленные эксперименты показывают, что кристаллизацией из газовой фазы с участием химической реакции можно получать высокоплотные материалы. Получен вольфрам с плотностью, близкой к теоретической (19,26—19,30 *г/см*^{3}), при водородном восстановлении его гексафторида [47, 355]. На возможность получения молибдена высокой плотности (10,2 *г/см*^{3}) указывается в работе [257], посвященной изучению процесса водородного восстановления пентахлорида молибдена. При термическом разложении $ReCl_5$ могут быть получены рениевые покрытия с плотностью, близкой к теоретической [84]. Весьма эффективны методы термического разложения иодидов. Получен иодидный ниобий с плотностью 8,51—8,54 *г/см*^{3} [182].

Имеются сведения о возможности получения высокоплотных сплавов тугоплавких металлов [109] и неметаллических материалов, в частности пирографита [244], Nb_3Sn [207], UO_2 [285], SiC [298], BN [232] и т. д. Необходимо, однако, отметить, что получение материалов с высокой плотностью возможно лишь в определенных условиях осаждения. Поэтому в каждом случае требуется глубокое изучение механизма процесса кристаллизации из газовой фазы.

Систематические исследования влияния различных параметров процесса осаждения на плотность Mo, W и Nb, полученных при термическом разложении карбонилов и водородном восстановлении хлоридов и фторидов соответствующих металлов, проведены авторами работы [94].

На рис. 5.14, кривая *3*, приведена температурная зависимость плотности молибденовых слоев, полученных пиролизом $Mo(CO)_6$. При низкой температуре подложки плотность молибдена довольно мала (8,6 *г/см*^{3} при 200° С). Повышение температуры ведет к увеличению плотности, которая достигает максимума при 800° С, после чего начинает снижаться и падает до 9,5 *г/см*^{3} при 900° С. При дальнейшем увеличении температуры подложки плотность осажденного молибдена повышается, и при температуре выше 1000° С может быть получен металл с плотностью, близкой или равной теоретической (10,22 *г/см*^{3}).

Аналогичные температурные зависимости плотности наблюдаются не только для молибдена и вольфрама, полученных термическим разложением карбонилов, но и для некоторых других металлов (Mo, W, Nb), полученных водородным восстановлением соответствующих галогенидов (рис. 5.14, кривые *1*, *4—6*).

Данные по плотности молибдена и вольфрама имеются лишь для металлов, осажденных при температуре до 1200° С, так как при более высокой температуре они интенсивно взаимодействуют с подложкой.

На основании имеющихся данных можно предположить, что отмеченная выше зависимость плотности от температуры характерна для металлов, полученных осаждением из газовой фазы, и связана с особенностями процесса кристаллообразова-

ния. Предполагается, что пористость металлических осадков связана со структурной неравномерностью, одним из признаков которой являются внутренние напряжения [94], а именно: «структурные» напряжения, связанные с замораживанием дефектов роста, и напряжения, обусловленные наличием приме-

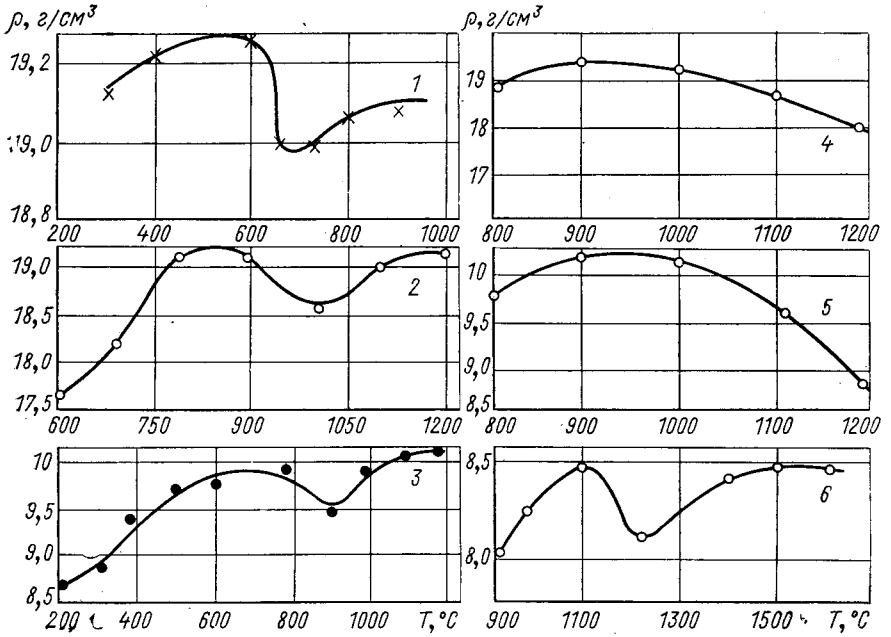


Рис. 5.14. Зависимость плотности осаждения металлов от температуры подложки:

1 — вольфрам, полученный из WF_6; *2* — вольфрам, полученный из $W(CO)_6$; *3* — молибден, полученный из $Mo(CO)_6$; *4* — вольфрам, полученный из WCl_6; *5* — молибден, полученный из $MoCl_5$; *6* — ниобий, полученный из $NbCl_5$.

сей. Изучение этих напряжений представляет большой интерес, так как позволяет получить более полную информацию о характере самого процесса кристаллизации.

Электронографические и электронномикроскопические исследования указывают на наличие в металлах, полученных кристаллизацией из газовой фазы, большого числа дефектов роста, вызывающих значительные внутренние напряжения [90, 111]. Результаты рентгеновских исследований [94, 111, 113] подтверждают, что в таких металлах действительно возникают большие напряжения II рода. В работе [113] показано, что эти напряжения имеют одинаковую величину при осаждении металла в одинаковых условиях на подложку из любого материала и представляют собой так называемые собственные напряжения.

Поскольку собственные напряжения определяются самим процессом кристаллизации, естественно ожидать зависимости

напряжений от температуры подложки, скорости осаждения и других параметров процесса.

В работе [113] исследована зависимость напряжений II рода в карбонильном молибдене от температуры подложки. Они уменьшаются с ростом температуры — от 10—12 *кгс/мм²* при 600° С до величины 1—2 *кгс/мм²* при температуре 1200—1300° С. При увеличении парциального давления паров карбонила мо-

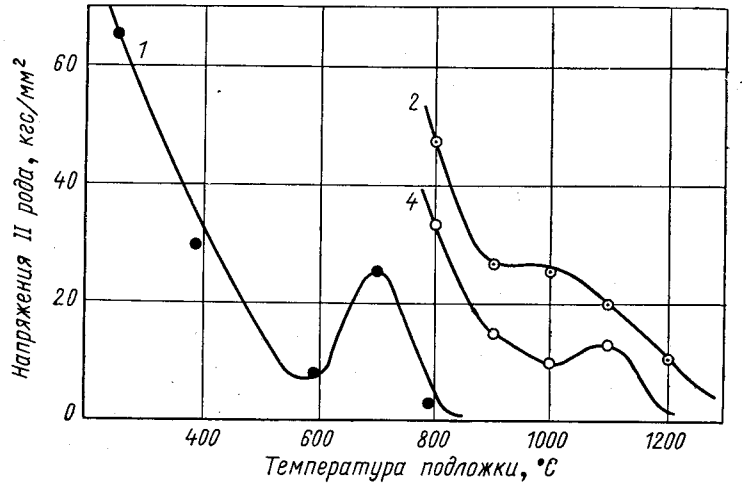


Рис. 5.15. Зависимость напряжений II рода в металлах от температуры подложки. Обозначения те же, что на рис. 5.14.

либдена, ведущем к повышению скорости осаждения, напряжения увеличиваются довольно значительно [113].

Аналогичная зависимость наблюдается и у других металлов, полученных кристаллизацией из газовой фазы. При низкой температуре подложки в слоях вольфрама, полученных термическим разложением карбонила вольфрама (а также в слоях молибдена, вольфрама и ниобия, полученных водородным восстановлением хлоридов соответствующих металлов), напряжения относительно велики. С увеличением температуры осаждения они существенно снижаются (рис. 5.15).

Хотя в работе [242] приведены лишь некоторые данные о плотности и внутренних напряжениях во фторидном вольфраме, однако, по ним можно судить об определенной связи между плотностью и величиной внутренних напряжений металла (табл. 5.19).

Одной из причин возникновения напряжений являются примеси, загрязняющие пленку в процессе роста. Так, например, в карбонильном молибдене величина напряжений и содержание основной примеси — углерода с увеличением температуры резко уменьшаются. Известно также, что повышение парциального

давления паров карбонила, вызывающее рост напряжений, ведет к увеличению содержания углерода в получаемом металле. Все это показывает, что напряжения, вызываемые примесями, составляют заметную часть собственных напряжений.

Однако на величине собственных напряжений сказываются главным образом замороженные в процессе осаждения дефекты, а не примеси. В работе [90] показано, что металлические пленки, получаемые кристаллизацией из газовой фазы, имеют много дефектов. Газофазные процессы обычно протекают при большом пересыщении металлического пара, в результате чего осаждающиеся атомы не успевают прийти в полное термодинамическое равновесие с подложкой. При этом может образоваться большое число точечных и других дефектов роста, обусловливающих большие собственные напряжения.

Таблица 5.19

Плотность фторидного вольфрама [242]

Температура осаждения, °С	Объемное отношение H_2/WF_6	Плотность, $г/см^3$	Внутренние напряжения, $кгс/мм^2$
650	8	19,09	17,1
500	3	19,22	—
650	3	—	23,4
500	1,5	19,02	18,4
650	1,5	—	17,7
650	0,5	19,22	—
760	0,5	19,23	—

С ростом температуры подложки, как показывают электронномикроскопические и электронографические исследования поверхности пленок [90], кристаллообразование становится более совершенным и напряжения заметно уменьшаются. Так как исследования напряжений проводились в диффузионной области процесса пиролиза (см. гл. 2), скорость осаждения изменялась незначительно (при одном и том же парциальном давлении паров карбонила) и не могла быть причиной столь сильного снижения напряжений.

Напряжения в молибденовых и вольфрамовых пленках, полученных термическим разложением соответствующих карбонилов при температуре выше 800—900° С, довольно сильно различаются, хотя содержание углерода в них при одной температуре примерно одинаково. Вероятно, это связано с более интенсивным замораживанием дефектов в вольфраме, имеющем более высокую температуру плавления.

На рис. 5.16 приведена зависимость собственных напряжений от толщины пленки. Такую зависимость довольно трудно объяснить влиянием примесей, так как процесс пиролиза протекает в стационарных условиях и, следовательно, содержание примесей по толщине пленки должно быть одинаково. Однако электронографическое исследование молибденовых пленок [90] показало, что число дефектов роста уменьшается с увеличением толщины пленки. Таким образом, предполагая в качестве источника напряжений точечные дефекты и дефекты роста, можно

объяснить экспериментально наблюдаемые зависимости величины напряжений от условий осаждения.

Интересно отметить, что во всех исследованных металлах имеются температурные области аномального изменения напряжений II рода, в которых наблюдаются аномальные изменения плотности. Эти области различны для металлов, полученных разными методами. Например, в карбонильном вольфраме аномалии наблюдаются при температуре осаждения 900—1000° С, во фторидном вольфраме — при 500—600° С, а в хлоридном вольфраме — при температуре выше 1300° С. В этой области температуры, как правило, начинается реакция в объеме. Вероятно, при более высокой температуре возможен иной механизм возникновения напряжений, связанный с неплотной упаковкой металлических комплексов, образующихся в газовой фазе и осаждающихся на подложку. Напряжения, существующие в пленках, ухудшают многие характеристики пленок, поэтому снижение уровня напряжений, является весьма серьезной проблемой.

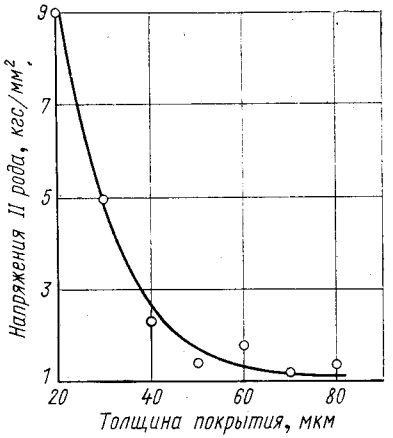


Рис. 5.16. Зависимость напряжений II рода в молибдене от толщины покрытия ($T_п$=900° С, $T_{исп}$=25° С).

К заметному снижению напряжений приводит отжиг пленок при температуре, незначительно превышающей температуру осаждения. В табл. 5.20 приведены результаты исследования влияния отжига на величину напряжений II рода в вольфрамовых и молибденовых пленках [111, 113], показывающие, что отжиг при температуре 1000° С в течение 6 *ч* пленок молибдена, полученных при температуре 800—1000° С, уменьшает эти напряжения до очень малых значений. Аналогичное влияние оказывает отжиг вольфрамовых пленок.

Как известно, процесс отжига представляет термодинамически необратимый переход к более совершенным упорядоченным структурам. Вероятно, отжиг пленок при температуре, превышающей температуру осаждения, приводит к значительному увеличению подвижности несовершенств кристаллической структуры, в частности вакансий, благоприятствуя их стоку к свободным поверхностям, в результате чего происходит уменьшение собственных напряжений.

Изменение удельного электросопротивления карбонильных металлических пленок, по мнению авторов работы [102], также

Таблица 5.20

Влияние отжига на микронапряжения в молибденовых и вольфрамовых пленках

Температура подложки, °С	Температура отжига, °С	Время отжига, *мин*	Напряжения *кгс/мм²*	Температура подложки, °С	Температура отжига, °С	Время отжига, *мин*	Напряжения *кгс/мм²*
Мо 500	—	—	12	800	—	—	47
750	—	—	11	850	—	—	29
800	—	—	11	900	—	—	26
900	—	—	9	1000	—	—	25
1000	—	—	9	1100	—	—	21
1100	—	—	8	1200	—	—	9
1200	—	—	5	1300	—	—	12
600	1000	120	9	800	1000	120	22
750	1000	120	5	850	1000	120	16
800	1000	120	3	900	1000	120	17
900	1000	120	0,6	1000	1000	120	15
600	1000	360	5	850	1000	360	12
750	1000	360	4	900	1000	360	13
800	1000	360	1	1000	1000	360	12
850	1000	360	0,7				
900	1000	360	0,5				

связано с уменьшением числа структурных дефектов в пленках, а не с примесями.

Приведенные результаты позволяют предполагать, что собственные напряжения в металлах, полученных методами химической кристаллизации из газовой фазы, вызываются в основном точечными и другими дефектами (скоплениями вакансий, дислокациями и т. д.), возникающими в процессе роста.

В работе [94] показано, что существует связь между плотностью и величиной напряжений в металлах, полученных кристаллизацией из газовой фазы. В области аномального изменения напряжений аномально меняется плотность, а это означает, что образование пористости в металлических пленках и появление внутренних напряжений обусловлено одними и теми же причинами.

На рис. 5.17 приведена температурная зависимость скорости осаждения молибдена, полученного термическим разложением $Mo(CO)_6$. При температуре $>600°C$ наблюдается снижение скорости, обусловленное протеканием гомогенного процесса.

При сопоставлении графиков температурных зависимостей плотности осадка и скорости осаждения можно заметить, что уменьшение плотности сопровождается уменьшением скорости осаждения, что обычно связывают с протеканием реакции в газовой фазе.

Проведенное в работе [94] исследование поверхности пленок показало, что при снижении плотности на поверхности металла появляются кристаллы, которые, вероятно, образовались в газовой фазе, а затем осели на подложку. На рис. 5.18 приведены фотографии электронномикроскопического исследо-

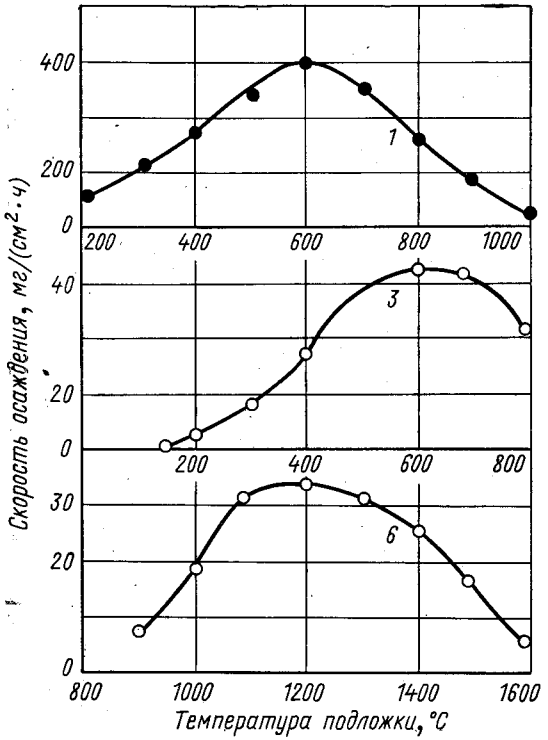


Рис. 5.17. Влияние температуры подложки на скорость осаждения. Обозначения те же, что на рис. 5.14.

вания поверхности металлов, полученных осаждением из газовой фазы при чисто гетерогенном характере процесса и при наличии реакции в газовой фазе, на которых хорошо видны эти кристаллы. Таким образом, формирование металла при кристаллизации из газовой фазы происходит в результате гетерогенного и гомогенного процессов.

Аналогичные модели осаждения металла рассматриваются в работах [14, 53]. Следует ожидать, что механизмы возникновения пористости в области гетерогенного процесса и при гомогенном процессе будут существенно различны.

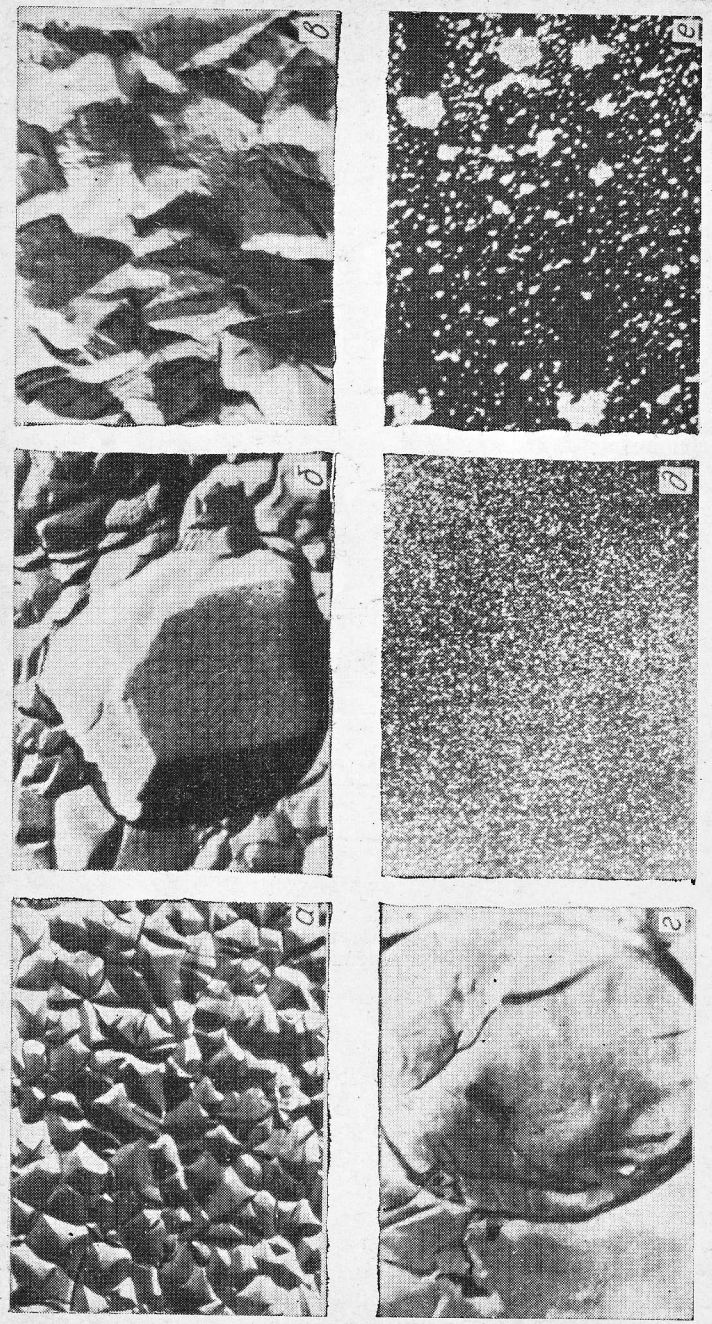


Рис. 5.18. Микроструктура поверхности осажденных металлов:
а — молибден, полученный из $Mo(CO)_6$ (T=800° С), ×4000; *б* — молибден, полученный из $Mo(CO)_6$ (T=1000° С), ×4000; *в* — ниобий, полученный из $NbCl_5$ (T=900° С), ×4000; *г* — ниобий, полученный из $NbCl_5$ (T=1300° С), ×4000; *д* — вольфрам, полученный из WF_6 (T=800° С), ×40; *е* — W, полученный из WF_6 (T=500° С), ×40.

Образование пористости при гетерогенном процессе. При низкой температуре реакция в газовой фазе несущественна, поэтому пористость осадка зависит от соотношения скоростей доставки кристаллизующегося материала и образования центров кристаллизации и последующего их роста. При неблагоприятном соотношении этих процессов возможно замораживание дефектов кристаллического строения (точечные дефекты, дислокации, примеси внедрения), захлопывание макро- и микропустот и (в пределе) газовых молекул, адсорбированных на поверхности. Эти явления ведут к развитию пористости в металлической пленке.

Процесс кристаллизации из газовой фазы во многом сходен с процессом конденсации в вакууме. Однако путем кристаллизации из гозовой фазы могут быть получены металлы с плотностью, близкой или равной теоретической, в то время как те же металлы, полученные методом вакуумной конденсации при той же температуре подложки, имеют значительную пористость. Это указывает на важную роль протекающих химических реакций в процессе кристаллизации из газовой фазы.

Многочисленными исследованиями [43, 90] установлено, что роль химической реакции не ограничивается доставкой кристаллизационного материала к поверхности подложки. Взаимодействие осажденных атомов с молекулами исходных газообразных соединений и продуктов реакции приводит к тому, что активные атомы, осевшие в дефектных местах, могут быть удалены с подложки. Этим достигается более совершенное кристаллообразование. В возможности «авторегулирования» процесса осаждения из газовой фазы заключается принципиальное отличие его от конденсации в вакууме и это, по-видимому, является одной из причин получения высокоплотных материалов.

Другой отличительной особенностью процесса кристаллизации из газовой фазы (в случае протекания реакции на поверхности) является адсорбция на подложке молекул металлсодержащего соединения. В работе [220] проведены расчеты, показывающие, что при водородном восстановлении гексафторида вольфрама длина миграционного пути молекулы WF_6 при низкой температуре процесса значительно больше, чем у атомов вольфрама. Высокая диффузионная подвижность молекул металлсодержащего соединения на поверхности также способствует совершенному росту кристаллов и тем самым увеличению плотности осаждаемого металла.

Наконец, необходимо учитывать, что в процессе кристаллизации из газовой фазы выделяется не только теплота конденсации (как в случае вакуумной конденсации), но и весьма значительная теплота реакции, в результате чего возрастает диффузионная подвижность атомов металла в адсорбированном монослое, что должно вести к увеличению плотности металла.

Все отмеченные факторы способствуют уменьшению пори-

стости, хотя в различных условиях осаждения один из них может быть доминирующим.

Возникновение пористости при гомогенном процессе. Возникновение пористости при гомогенном процессе происходит в области высокой температуры, когда увеличивается вероятность протекания реакции в объеме. При этом пористость возникает вследствие осаждения металлических комплексов, образующихся в газовой фазе, которые могут закрывать имеющиеся на поверхности пустоты.

Пористость в этом случае определяется размерами и числом металлических комплексов, т. е. зависит от параметров процесса кристаллизации. Механизм появления пор во многом сходен с механизмом возникновения пористости при газопламенном и плазменном напылении [107]. Необходимо, однако, иметь в виду, что при осаждении из газовой фазы наряду с гомогенным процессом осаждения значительная часть металла кристаллизуется по гетерогенному механизму, что способствует «залечиванию» возникающих в результате гомогенного процесса пустот, и общая пористость металла уменьшается.

Факторы, воздействующие на протекании реакции в объеме, оказывают влияние и на образование пористости. Например, было обнаружено [140], что при термическом разложении карбонила молибдена в высокочастотном поле, способствующем протеканию гомогенной реакции, процесс происходит при более низкой температуре (при 400° С, в отличие от обычного термического разложения, происходящего при 800° С) [177]. И именно при этой температуре наблюдается аномальное изменение плотности получаемого металла.

Таким образом, при низкой температуре подложки пористость в металлах возникает по «гетерогенному» механизму; с увеличением температуры она уменьшается и в области, где существенную роль начинает играть реакция в объеме, наблюдается снижение плотности осадка, т. е. действует «гомогенный» механизм возникновения пористости. При дальнейшем росте температуры, несмотря на увеличение вероятности протекания реакции в объеме, подвижность атомов металла на подложке возрастает настолько, что пористость значительно уменьшается, и плотность металла возрастает.

Рассмотрение процессов кристаллизации из газовой фазы с точки зрения изложенных выше механизмов образования пористости позволило авторам работы [94] определить оптимальные параметры процесса осаждения, при которых можно получать металлы с плотностью, близкой к теоретической.

Изложенные факты говорят о том, что для получения тугоплавких металлов высокой плотности необходимо тщательное изучение процессов кристаллизации, механизма и кинетики роста слоев. В следующем разделе рассмотрены некоторые вопросы, связанные с ростом кристаллов из газовой фазы.

Рост кристаллов

Теория роста кристаллов в процессе осаждения паров металла для однокомпонентных систем в настоящее время довольно хорошо разработана и подробно описана.

Процессы кристаллизации в многокомпонентных системах, включающие, естественно, и рост кристаллов из газовой фазы с участием химической реакции, изучены пока еще совершенно недостаточно. Наиболее существенные результаты получены недавно в работах [58, 210—212, 282].

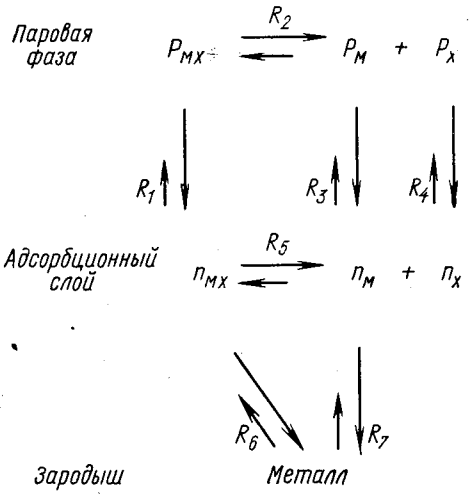


Рис. 5.19. Схема процесса осаждения металла в результате реакции термического разложения $MX_{(г)} \rightarrow M_{(тв)} + X_{(г)}$ [58].

Рассмотрим процесс кристаллообразования при осаждении металла термическим разложением металлсодержащих соединений по реакции

$$MX_{(г)} \rightarrow M_{(тв)} + X_{(г)}.$$

Схема такого процесса представлена на рис. 5.19. Как следует из работы [58], для того, чтобы образование зародышей при кристаллизации из газовой фазы вообще было возможным, необходимо, чтобы стадией, определяющей скорость процесса, была R_7. Это и есть условие применимости теории образования зародышей для однокомпонентной системы.

Однако распространение этой теории на многокомпонентные системы наталкивается на принципиальные трудности. Прежде всего это относится к определению пересыщения и движущей силы процесса кристаллизации ΔG_v. Хирс [210—212] предлагает определять пересыщение в многокомпонентной системы следующим образом. При равновесии в паровой среде реакция R_2 характеризуется константой равновесия K_2, вычисленной при температуре подложки T_S:

$$K_2 = \frac{P_M P_X}{P_{MX}}, \qquad (5.5)$$

где P_{MX} характеризует либо истинное давление пара MX над подложкой, либо эффективное давление (для падающего на подложку потока J молекулы MX,

$$P_{MX} = \frac{J}{\alpha} (2\pi m k T_S)^{1/2}, \qquad (5.6)$$

m — масса молекулы MX; α — коэффициент конденсации. Отсюда может быть определено эффективное давление пара металла

$$P_{\text{M}} = K_2 \frac{P_{\text{MX}}}{P_{\text{X}}}, \qquad (5.7)$$

Следовательно, пересыщение ξ и свободная энергия фазового превращения на единицу объема ΔG_v:

$$\xi = \frac{P_{\text{M}}}{P^*_{\text{Me}}}, \quad \Delta G_v = \frac{RT_S}{V_m} \ln \xi, \qquad (5.8)$$

где P^*_{Me} — равновесное давление пара металла при температуре подложки T_S; V_m — мольный объем конденсата.

Таким образом, вводя пересыщение, авторы [210, 212, 282] предлагают описывать процессы образования зародышей при химической кристаллизации из газовой фазы с помощью теории для однокомпонентных систем. Необходимо отметить, что определение пересыщения с помощью формулы (5.7) не всегда правомерно.

Существенное отличие процессов кристаллизации из газовой фазы состоит также в том, что исходные газообразные вещества и продукты реакции, адсорбируясь на растущей пленке, могут играть роль примесей. В зависимости от конкретных условий, эти примеси могут как инициировать образование зародышей, так и «отравлять» центры кристаллизации. Примеси в металлсодержащем соединении и в газе-носителе на поверхности осаждения могут способствовать образованию окисных, карбидных и других включений. Конденсация паров металлов в вакууме при остаточном давлении 10^{-7}—10^{-6} *мм рт. ст.* и выше также происходит на поверхности, на которой уже адсорбировались атомы водорода, кислорода, азота и др. Поэтому условия кристаллизации здесь аналогичны тем, которые существуют при газофазном осаждении. Только в вакууме, более высоком, чем 10^{-7} *мм рт. ст.*, когда осаждение происходит на поверхности, практически свободной от примесей газов, процессы зарождения и роста кристаллов будут в значительной мере другими, чем при газофазном осаждении.

Классическая теория образования зародышей, вероятно, неприменима и в том случае, когда динамическое равновесие в адсорбированном слое устанавливается за счет поверхностной диффузии молекул металлсодержащего соединения и выделяющаяся теплота реакции существенно изменяет температурные условия в поверхностном слое.

Если MX и X адсорбируются преимущественно на подложке, это может привести к существенному изменению кинетики образования зародышей по сравнению с однокомпонентными системами. О том, что такая ситуация отнюдь не исключена при кристаллизации из газовой фазы свидетельствуют, например,

данные работы [220] о локализации выделения вольфрама на поверхности подложки при водородном восстановлении его гексафторида.

Адсорбция примесей (если в качестве примесей рассматривать MX и X) может существенно изменить кинетику роста кристаллов. Вследствие адсорбции примесей на поверхности растущих кристаллов наблюдается образование ступенек высотой в несколько межатомных расстояний. Именно такие ступеньки очень часто наблюдаются при росте кристаллов из газовой фазы (рис. 5.20).

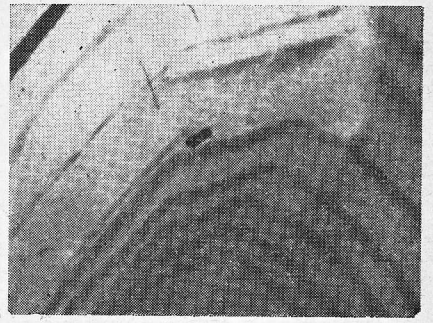


Рис. 5.20. Ступеньки, образовавшиеся при росте молибдена путем термического разложения $Mo(CO)_6$ при $T = 900°$ С ($\times 13\,500$).

Несмотря на указанные ограничения, предложенная Хирсом модификация классической теории образования зародышей роста кристаллов применительно к процессам химической кристаллизации из газовой фазы пока остается единственной. В некоторых случаях, пользуясь этой теорией, удается получить весьма существенные данные, например оценить температурные интервалы кристаллизации из газовой фазы в каждом конкретном случае. Кроме того, при экспериментальных исследованиях появляется возможность систематизировать полученные результаты на основе некоторых общих критериев, а не просто сообщать разрозненные данные, что, безусловно, должно способствовать построению более совершенной теории зарождения и роста кристаллов при осаждении из газовой фазы.

Пользуясь этой теорией, рассмотрим в качестве примера, образование зародышей при термической диссоциации иодида хрома [58]. На рис. 5.21 схематически представлены характеристики адсорбции и области равновесной концентрации с объемной фазой для случая, когда на подложке существуют микроскопические участки объемной фазы. Для того чтобы в системе было пересыщение, т. е. начался процесс образования зародышей, необходимо, чтобы кривая адсорбции лежала выше кривой равновесия с объемной фазой.

Можно рассмотреть три случая: 1) прямые C и D пересекаются ниже T_1; 2) прямые C и D пересекаются в области $T_1 < T < T_2$ (или при $\sim T_5$ для E_2); 3) кривые пересекаются выше T_3 (или T_5). Очевидно, образование зародышей при химической кристаллизации из газовой фазы возможно только в двух первых случаях, причем во втором случае образование зародышей

при конденсации химической реакции протекает в различных температурных интервалах (осаждение в результате реакции протекает при более высокой температуре).

Подобный анализ применим для любых процессов химической кристаллизации и может быть полезен для лучшего понимания сложных процессов химической кристаллизации из газовой фазы в условиях промышленного применения [58].

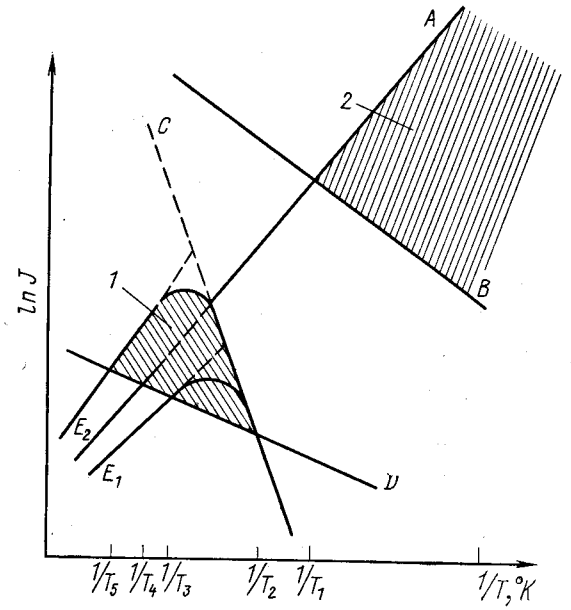


Рис. 5.21. Температурные области для осаждения из паровой фазы и осаждения в результате химической реакции в случае иодида хрома [58]:
A — концентрация адсорбированного иодида хрома при равновесии в системе пар — подложка; *B* — концентрация адсорбированного хрома при равновесии с собственной объемной фазой; *C* — температурная зависимость реакции разложения; *D* — концентрация адсорбированного хрома при равновесии с собственной объемной фазой; E_1, E_2 — концентрации адсорбированного хрома, выделившегося в результате разложения иодида, *J* — поток иодида хрома; *1* — область осаждения хрома; *2* — область осаждения иодида хрома.

Для более полного использования возможностей процессов химической кристаллизации при получении металлов с заданными микроструктурой и строением поверхности очень важно выяснение роли протекающих химических реакций в процессах кристаллизации. В дальнейшем будет показано, что увеличение скорости роста слоев металлов, получаемых осаждением из газовой фазы, при определенных условиях способствует более совершенному кристаллообразованию. Действительно, морфологическими исследованиями [299] процесса пиролиза SiH_4 было обнаружено, что совершенство образующихся слоев повышается с увеличением скорости процесса.

Для выяснения этих явлений необходим анализ особенностей процессов кристаллизации из газовой фазы. Многочисленные эксперименты по осаждению совершенных слоев Si и Ge [114, 228], а также некоторых полупроводниковых соединений [227] при химической кристаллизации указывают на то, что необходимым условием совершенного кристаллообразования является обратимость химической реакции.

Действительно, при кристаллизации с использованием транспортных реакций, а также некоторых парофазных реакций удается получить совершенные слои. Однако в работе [299] наблюдали образование совершенных ориентированных слоев Si при пиролизе силана и при довольно низкой температуре (920° С), что позволило авторам предположить, что обратимость реакции не единственный критерий эпитаксии при химической кристаллизации.

Для совершенного роста кристаллов большое значение приобретают процессы испарения, поверхностной диффузии и растворения кристалла, в результате которых удаляются несовершенства, возникающие в процессе роста кристалла [11]. В случае химической кристаллизации одновременно с осаждением атомов на подложку возникают продукты реакции, способные вступить во взаимодействие с растущим кристаллом, в результате чего рост слоя приобретает черты саморегулирующегося процесса [90, 43], что ведет к образованию более совершенной структуры.

В экспериментах по осаждению молибдена и вольфрама при термическом разложении их карбонилов также обнаружена высокая степень совершенства поверхностных слоев [90, 111]. Однако известно, что реакция пиролиза карбонилов $Mo(W)(CO)_6 \rightarrow Mo(W) + 6CO$ очень сильно сдвинута вправо и в условиях эксперимента ($T > 400 \div 500°$ С) практически необратима. Несмотря на это, при определенных условиях можно наблюдать процессы химического травления, ведущие к совершенствованию поверхностных слоев. На рис. 5.22 представлена микроструктура поверхности слоя молибдена, иллюстрирующая отмеченное выше газовое травление. Значительное химическое взаимодействие осадка с газовой средой начинается при температуре выше 850° С. Интенсивнее всего, как и следует ожидать, растворяются вершины и ребра пирамид, грани растворяются медленнее. Дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к интенсификации процесса растворения вершин и ребер, что ведет к округлению пирамид и в дальнейшем — к образованию сильно усеченных пирамид.

Результаты изучения поверхностной структуры пленок карбонильных вольфрама и молибдена [111] аналогичны. Элек-

тронномикроскопическое изучение поверхности пленок тугоплавких металлов, полученных водородным восстановлением их хлоридов, свидетельствует о сильной зависимости структуры от условий осаждения [91]. При температуре 800—900° С в пленках Mo, W, Nb, Ta происходит рост пирамид, причем у ниобия в более широком интервале температуры, чем у молибдена и вольфрама. При водородном восстановлении хлоридов метал-

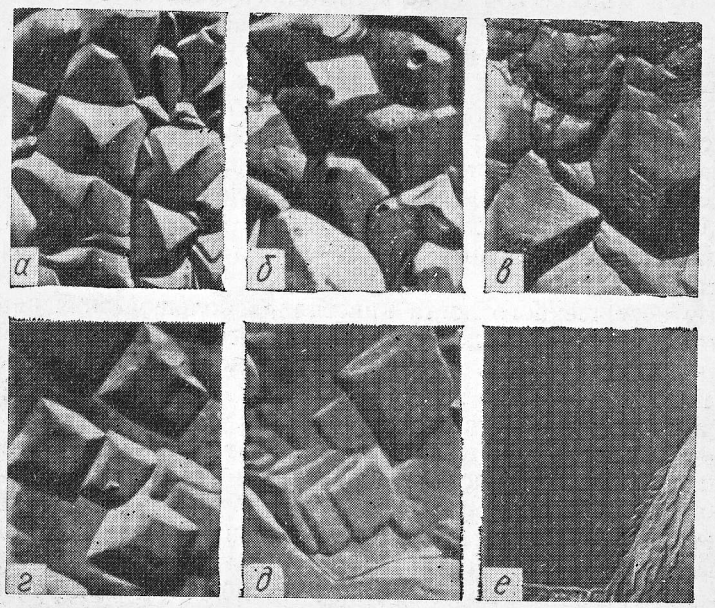


Рис. 5.22. Микроструктура поверхности молибденовых покрытий ($P=5\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.*, $h=10$ *мкм*), полученных при различной температуре, °С:
а — 850 (×13500); *б* — 960 (×12000); *в* — 1070 (×9000); *г* — 1180 (×7000); *д* — 1300 (×5500); *е* — 1530 (×12000).

лов происходит сильное газовое травление пленок, в большей степени проявляющееся в пленках вольфрама, которые получаются более совершенными. С повышением температуры подложки размеры растущих кристаллов увеличиваются. Увеличение поверхностной подвижности осаждающихся атомов ведет к более совершенному росту слоев.

Рекристаллизация, поверхностная миграция и газовое травление приводят к выравниванию поверхностного слоя. При высокой температуре ($T>1200$° С) пленки хлоридных металлов почти полностью рекристаллизуются, и на рекристаллизованных зернах наблюдается большое число ямок травления.

Рассмотренные выше явления можно трактовать как результат химического взаимодействия осажденного металла с газовой

средой. Учитывая высокую активность осажденного металла, можно предполагать, что исходные продукты и продукты реакции оказывают значительное влияние на процессы химического травления.

Из приведенных результатов следует, что к совершенному кристаллообразованию могут вести не только обратимые реакции, но и любое взаимодействие осажденного металла как с продуктами реакции, так и с исходной газовой фазой, ведущее к удалению несовершенств роста.

Химические реакции являются эффективным, но отнюдь не единственным процессом, способствующим совершенному росту кристаллов. Так, в работе [53] рассматривается возможность создания качественных покрытий путем последовательного чередования осаждения и частичного разрушения получаемых слоев, которое может осуществляться, например, путем термообработки в определенных режимах. При этом осажденные атомы, находящиеся в дефектных местах, удаляются в результате испарения либо поверхностной диффузией.

Микроструктура

Почти для всех металлов, кристаллизующихся из газовой фазы, характерна ярко выраженная столбчатая структура. Направление столбцов обычно совпадает с нормалью к фронту кристаллизации (рис. 5.23). Размер столбцов зависит от условий осаждения. Осадки, полученные при относительно высокой температуре и имеющие малое количество примесей, обладают крупнокристаллической структурой и текстурой, ярко выраженной на ранних стадиях роста [330].

Рис. 5.23. Микроструктура карбонильного молибдена (×400).

Рассмотрим влияние температуры осаждения на строение поверхности карбонильных молибдена и вольфрама [130]. Известно (см. гл. 4), что температура начала заметного разложения карбонила молибдена 125—150° С, а карбонила вольфрама 250—300° С. При более низкой температуре подложки осадок практически отсутствует. При небольшом повышении температуры появляется зеркальный металлический осадок, представляющий собой прерывную зону мелкодисперсного металла, осевшего в наиболее дефектных местах поверхности (тре-

щинах, царапинах и т. д.). При дальнейшем увеличении температуры подложки (до 250° С для Mo и 350° С для W) начинают формироваться каплеподобные образования, пленка при этом становится сплошной. Размеры образований увеличиваются с температурой, достигая максимума при 600° С для Mo и 700° С для W, а затем исчезают при 700° С у молибдена и при 800° С у вольфрама. Именно в этой области, как показывают исследования, возможно получение карбонильных молибдена и вольфрама с мелкозернистой структурой [130].

При дальнейшем повышении температуры на поверхности появляются отдельные кристаллы и наблюдается пирамидальный слоистый рост.

Столь резкое изменение внешнего вида и структуры осадков при температуре 700—800° С привело к предположению, что причиной этого является, вероятно, различие механизмов конденсации. При температуре <700° С для молибдена и <800° С для вольфрама конденсация, вероятно, осуществляется посредством перехода через состояние переохлажденной жидкости или состояние, близкое к аморфному. При более высокой температуре конденсация происходит в результате образования кристаллических зародышей.

В работе [151] теоретически показано, что существует температура θ_2, соответствующая инверсии механизмов пар—кристалл (при $T>\theta_2$) и пар—жидкость—кристалл (при $T<\theta_2$). Экспериментально это подтверждено Палатником с сотрудниками для вакуумных конденсатов Bi, Pb, Sn, Fe и др. [152—155]. Безусловно, метод кристаллизации путем термического разложения или восстановления летучих металлсодержащих соединений отличен от метода конденсации испарением в вакууме как по способу доставки кристаллизуемого вещества, так и по взаимодействию конденсата со средой. Это различие может весьма существенно влиять на многие свойства осадков.

Однако между механизмами конденсации, осуществляемой этими методами, можно провести некоторую аналогию, предполагая, что в значительной мере химическая кристаллизация осуществляется посредством конденсации атомного металла.

Для вакуумных конденсатов было найдено [152], что $\theta_2/T_S \approx 1/3$ (T_S — температура плавления металла). Значения θ_2/T_S, полученные для карбонильных молибдена (0,338) и вольфрама (0,302), близки приведенному выше отношению. Как и в случае вакуумных конденсатов [152], при термическом разложении карбонилов металлов вблизи θ_2 существует температурная область, в которой, возможно, конденсация происходит одновременно по двум механизмам. Эта область устанавливается по наличию на поверхности осадка каплеподобных и кристаллических образований. При этом область температуры, где существуют оба механизма, более широкая, чем при вакуумной конденсации. В работе [130] отмечается, что пленки

молибдена и вольфрама, полученные на различных подложках (Mo, W, Nb, Ta, Ti), обнаруживают сходную морфологическую картину.

Объяснение описанных выше эффектов может быть дано также на основе учета роли адсорбционных эффектов [42]. Примеси, присутствующие в реакционном объеме или вводимые преднамеренно, оказывают большое влияние на микроструктуру и морфологию осаждаемых металлов.

Беркли и др. [242] отмечают, что все осадки фторидного вольфрама, полученные из простых газовых смесей (без добавок), имеют столбчатую структуру. Добавление в газовую смесь MoF_6, $TiCl_4$, BF_3, $GeCl_4$ и $ReCl_5$ способствует измельчению зерна вольфрама, в то время как добавки $SiCl_4$ приводят к образованию больших кристаллов.

В работе [48] приведены данные по влиянию примесей углекислоты, азота и водяных паров, вводимых в реакционный объем, на микроструктуру фторидного вольфрама. При использовании очищенных от примесей гексафторида и водорода микроструктура вольфрама имеет ярко выраженную столбчатость с четкими правильными границами между столбцами. Введение газовых добавок или осаждение из неочищенных компонентов приводит к увеличению изрезанности границ, сильному измельчению структуры, нарушению столбчатости. Добавки азота оказывают очень сильное влияние на измельчение структуры, не нарушая столбчатости, в результате чего во фторидном вольфраме образуется мелкозернистая игольчатая структура.

На поверхностную структуру и микроструктуру карбонильного молибдена большое влияние оказывают малые добавки кислорода [136]. При добавлении кислорода менее $5 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* молибден, осажденный из карбонила, имеет пирамидальное строение поверхности, состоящей из множества кристаллов в форме пирамид. Повышение давления кислорода ведет к существенному сглаживанию поверхности осадка. Следует отметить, что если осадки, полученные без добавок кислорода, отжигать в вакууме с повышенным содержанием кислорода, то наблюдается значительно меньшее сглаживание неровностей поверхности, чем у металла, осаждавшегося с добавками кислорода. Эти факты говорят о том, что влияние кислорода непосредственно в процессе осаждения на структуру осадка очень велико.

При введении в реакционный объем малых добавок кислорода осаждаемый металл имеет мелкозернистую структуру. Поэтому добавки кислорода служат одним из средств получения мелкокристаллического карбонильного молибдена.

В работе [42] изучена поверхностная структура и микроструктура металлических слоев, полученных термическим разложением карбонилов молибдена, вольфрама и рения. Как и в работе [130], авторами обнаружены области глобулярного

(при низкой температуре) и пирамидального (при высокой температуре) роста. Микроструктура осадков, полученных в низкотемпературной области, имеет вид чередующихся светлых (металлических) и темных прослоек. Последние состоят из смеси карбидов углерода и металла [42].

Глобулярность или слоистость низкотемпературных осадков обусловлена влиянием примесей (в частности, углерода, который практически всегда присутствует в карбонильных металлах) на процессы роста кристаллов.

Адсорбция примесей блокирует рост ступеней и может способствовать появлению *V*-областей («огрублению» граней [11]), скорость роста которых одинакова во всех направлениях, что обусловливает сферическую форму растущего кристалла. При более высокой температуре, когда уменьшаются адсорбционные эффекты и снижается концентрация углерода в осадке, реализуется огранка кристалла, определяющая равновесную форму роста для данных условий кристаллизации.

Аналогичным образом может быть объяснено и появление слоистости [42]. В этой работе изучено влияние примесей на морфологию вольфрама, полученного из гексахлорида вольфрама с добавками метана и водорода. Результаты исследований приведены в табл. 5.21.

Таблица 5. 21

Влияние примесей на морфологию хлоридного вольфрама [42]

Температура, °С	CH_4, об. %	H_2, об. %	Скорость роста слоя, *мкм/мин*	Строение осадка			Состав осадка	Микротвердость Н, *кгс/мм²*
				слоистость	толщина светлых прослоек, *мкм*	глобулярность		
1000	—	—	0,9	Нет	—	Нет	W	430
1000	1,0	—	0,9	«	—	«	W	530
1300	1,0	—	3,5	«	—	«	—	—
1300	1,5	—	3,5	«	—	Есть	—	550
1300	2,0	—	3,5	«	—	«	W, W_2C	—
1100	2,2	—	1,9	Есть	8—9	«	—	—
1300	3,0	—	3,5	«	20—23	«	W, W_2C, WC	—
1300	5,0	—	3,5	«	13—15	«	W, W_2C, WC	—
1300	8,0	—	3,5	«	10—12	«	W, W_2C, WC	—
1300	12,0	—	3,7	Нет	—	Нет	W (следы), W_2C, WC	1470
1300	15,0	—	3,8	«	—	«	W (следы), W_2C, WC	1730
1200	8,0	15	5,8	Есть	11—13	Есть	W, W_2C, WC, C(следы)	—
1200	8,0	—	3,0	«	5—7	«		—

При концентрации метана 1,5% при температуре 1000—1300° С на поверхности осадков появляются глобулы, а увеличение содержания метана до 2,2% приводит к образованию слоистости, которая в данном случае, вероятно, связана с влиянием малолетучих низших хлоридов вольфрама.

Возможно, подобные эффекты определяют наблюдаемую иногда слоистость в сплавах, полученных соосаждением нескольких элементов из газовой фазы.

Микроструктура металлических слоев в сильной степени определяется способом предварительной обработки поверхности, так как от этого зависит распределение центров зарождения кристаллов. В работе [264], например, показано, что, если подложки предварительно подвергались механической полировке или химическому травлению, образование зародышей протекает преимущественно по микроцарапинам и линиям травления. При обработке поверхности пламенем преимущественного зарождения замечено не было. Авторы указывают, что такая обработка подложек применялась и в том случае, если необходимо было получить мелкозернистые покрытия, не имеющие преимущественной ориентации.

Формирование микроструктуры металлов, осажденных из газовой фазы, можно рассматривать как процесс, включающий три стадии [290]: 1) образование зародышей и рост беспорядочно ориентированных кристаллов, 2) формирование столбчатой структуры и установившийся рост столбцов и 3) независимый рост отдельных столбцов. Управляя различными стадиями этого процесса, можно, в принципе, получать металлы с заданным характером микроструктуры.

Так, например, для получения слоев с мелкозернистой структурой, естественно, следует воздействовать на протекание двух первых стадий.

Авторы работы [290] использовали специальные приспособления для разрушения структуры растущей поверхности: пружинный контактор из карбида вольфрама, который мог перемещаться вдоль вращающегося образца и вольфрамовую щетку, скользившую по поверхности образца. Как показали опыты, образцы фторидного вольфрама, подвергавшиеся такой обработке, имели гораздо более мелкозернистую структуру, чем необработанные, так как обработка поверхности нарушала процесс образования зародышей и нормального развития столбцов. Фактически шлифовка и обработка щеткой поверхности в процессе осаждения являются методом холодной обработки, ведущей к существенному уменьшению размеров зерен, что позволяет повышать механические свойства осажденного металла.

Одна из возможностей регулирования микроструктуры состоит в циклическом проведении процесса, т. е. чередовании осаждения и выдержки при данной температуре в среде водорода или инертного газа [105]. Полученный таким способом фторидный вольфрам имеет мелкозернистую структуру, вероятно, в результате блокирования растущих ступеней и образования новых центров кристаллизации из-за изменения степени пересыщения в системе.

Улучшение таким способом микроструктурных характеристик фторидного вольфрама позволяет повысить его предел прочности на растяжение с 18 *кгс/мм²* при комнатной температуре до 24 *кгс/мм²*, а при температуре 1000° С — с 31 до 47—50 *кгс/мм²*.

Циклическое осаждение использовалось также авторами работы [270] для измельчения микроструктуры тройных W—Mo—Re сплавов, соосажденных из газовой фазы при водородном восстановлении фторидов этих металлов. Прерывание процесса осаждения увеличивает вероятность образования новых зародышей, что способствует получению сплавов с мелкозернистой структурой.

ТЕКСТУРЫ В ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

В настоящее время известно, что некоторые механические, а также физико-химические свойства кристаллов (электропроводность, магнитная проницаемость, термоэлектронная эмиссия, скорость окисления и др.) могут сильно зависеть от их ориентации [30, 68]. Поэтому для техники большой интерес представляют технологические процессы, дающие возможность получения металлов (особенно тугоплавких) или покрытий с заданной текстурой. Как показывает опыт, одним из перспективных способов получения материалов с высокой степенью кристаллографической ориентации является кристаллизация из газовой фазы. Большие успехи достигнуты с помощью этого процесса в получении монокристаллических слоев в микроэлектронике [114, 146, 204], создании катодных материалов для термоэмиссионных преобразователей [186, 196, 296].

Материалы для катодов должны обладать не только определенной работой выхода, но и совместимостью с различными, в том числе и ядерными, материалами при высокой температуре [196]. Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют тугоплавкие металлы (Nb, Mo, W, Ta, Re), [redacted] сплавы. Так, например, сейчас в качестве одного из [redacted] перспективных материалов для катодов рассматривается вольфрам [196, 296].

Термоэмиссионные свойства металлов в различных кристаллографических направлениях различны. Например, работа выхода электронов у плоскостей вольфрама (100) и (116) различается почти на 20%. Это свойство является очень важным для приборов, в которых требуются поверхности катодов с различными эмиссионными свойствами.

Плотность тока эмиссии в вакуумных термоэлектронных преобразователях значительно увеличивается, если поверхность катода из вольфрама органичивается плоскостями типа (116) и (222) [работа выхода у этих граней ниже среднего значения, в частности, $\varphi_{116}=4{,}32$ *эв*, $\varphi_{222}=4{,}44$ *эв*, $\varphi_{\text{поликр}}=4{,}57$ *эв* [68]].

Для катодов плазменных термоэмиссионных преобразователей, для которых требуются эмиттирующие поверхности с высокой работой выхода электронов [196, 296], можно использовать наиболее плотноупакованные плоскости вольфрама (110), (112) и (200) с работой выхода соответственно 5,3; 4,75; 4,62 *эв*. Можно получить высокий к. п. д. преобразователя, работающего в дуговом режиме, при заданной температуре катода, используя материалы с определенными кристаллографическими направлениями [196].

Естественно, наилучшие результаты получаются при использовании катодов из монокристаллов. Однако изготовление катодных узлов сложной конфигурации и больших размеров из монокристаллов тугоплавких металлов с заданной ориентацией пока представляет сложную задачу. Значительно проще создать тугоплавкие покрытия с заданными эмиссионными свойствами. Одним из путей решения проблемы регулирования эмиссионных свойств поверхностей является нанесение покрытий из сплавов с оптимальными значениями работы выхода, которая в значительной мере зависит от состава сплава [71, 72]. Исследования по получению покрытий из сплавов в настоящее время интенсивно ведутся во многих странах. Подробно этот вопрос рассмотрен в гл. 6.

Однако большинство выполненных к настоящему времени работ по изготовлению эмиттирующих поверхностей связано с нанесением тугоплавких металлических слоев, обладающих заданной преимущественной ориентацией и достаточной стабильностью при высокой температуре. Большое значение в этих условиях имеет совместимость материалов покрытия и подложки, так как работа выхода может измениться вследствие взаимодиффузии, а также в результате диффузии некоторых электроотрицательных примесей (кислорода, галогенов), которые могут оказать существенное влияние на поверхностные свойства [196].

В данной главе рассматриваются некоторые из вопросов получения эмиттирующих слоев и, в частности, закономерности образования текстурированных слоев тугоплавких металлов, стабильность поверхностей при термообработке в вакууме, а также эмиссионные характеристики металлов, полученных кристаллизацией из газовой фазы.

Получение текстурированных слоев металлов

Круг рассматриваемых материалов органичивается, как и в предыдущих главах, тугоплавкими металлами (Mo, W, Ta, Nb, Re), полученными путем водородного восстановления галогенидов и термического разложения карбонилов этих металлов.

Термическое разложение карбонилов. Метод термического разложения карбонилов, диссоциирующих при невысокой тем-

пературе, сейчас достаточно освоен, чтобы получать текстурированные слои молибдена и вольфрама.

Как отмечается в работе [338], метод пиролиза карбонилов применительно к данной проблеме обладает некоторыми преимуществами по сравнению с водородным восстановлением галоидных соединений. В частности, вольфрам с ярко выраженной текстурой можно получать при температуре, близкой к рабочей температуре эмиттера (1100—1700° С), что обеспечивает высокую стабильность его свойств в условиях эксплуатации. Известно также, что пиролиз карбонилов является одним из наиболее простых в экспериментальном осуществлении методов (см. гл. 3).

Первые сообщения о возможности получения текстурированных слоев молибдена и вольфрама при пиролизе карбонилов опубликованы Лендером и Джермером [304]. Систематические исследования текстур молибдена и вольфрама, полученных термическим разложением карбонилов и водородным восстановлением хлоридов тугоплавких металлов, проведены в физико-техническом институте АН УССР [90, 93, 109, 111, 138].

Направление осей преимущественной ориентации в осажденных слоях зависит от условий опыта, главным образом, от степени пересыщения.

Ниже рассматривается влияние некоторых параметров на текстуру молибдена и вольфрама.

Температура. Свойства металлов, полученных термическим разложением их карбонилов, во многом определяются условиями осаждения и в первую очередь температурой процесса. В работе [130] приведены результаты рентгенографических исследований слоев молибдена, полученных в интервале температуры 450—1000° С. Симметричное расположение текстурных максимумов указывает на аксиальный характер текстуры, что характерно для металлов, полученных кристаллизацией из газовой фазы. Установлено [130], что существуют две области температуры с существенно различным характером текстуры. Для температуры 450—700° С характерна текстура [111], при 700—1000° С преимущественной становится ориентировка [100]. Кроме того, существует промежуточная область температур (650—750° С), в которой наблюдаются обе текстуры. Переход от одной текстуры к другой выражается на рентгенограммах уменьшением интенсивности текстурных максимумов на одних линиях, например (222), и увеличением на других (200) — с ростом температуры осаждения [130].

Подробные исследования текстур в молибдене [111], проведенные в более широком интервале температуры электронографическим методом «на отражение» и рентгенографическим методом с построением обратных полюсных фигур, показали, что увеличение температуры подложки до 1180—1400° С ведет к возникновению текстуры [110] (рис. 5.24).

В слоях, полученных при температуре 400—450° С, также отсутствует текстура [110]; имеется также интервал температур, в котором текстуры [110] и [111] существуют одновременно (см. рис. 5.24). Однако получить устойчивую текстуру [110] при температуре 400—450° С довольно трудно, так как при этой температуре образуется в значительном количестве карбид молибдена. Поэтому интервал существования текстуры [110] чрезвычайно узок.

Этот интервал, вероятно, можно расширить, используя соответствующие добавки (H_2O, H_2S и др.) к газу-носителю, сдвигающие образование карбидов в область более низкой температуры [90]. Возможность существенного снижения содержания углерода при температуре ниже 450° С может быть реализована при проведении процесса пиролиза $Mo(CO)_6$ в высокочастотном поле [140]. Карбиды молибдена образуются в этом случае при температуре ниже 100° С, что позволяет получать текстурированный молибден и при температуре 100—400° С. Электронографические снимки показывают в этом интервале температуры очень четкую текстуру [110].

Изменения текстуры в молибдене, полученном термическим разложением карбонила в интервале температуры 400—1500° С, можно описать следующей схемой перехода: [110]→[111]→[100] → [110].

Таким образом, полюсы [110], [111] и [100] обладают достаточной стабильностью, т. е. они остаются направлениями наибольшей от-

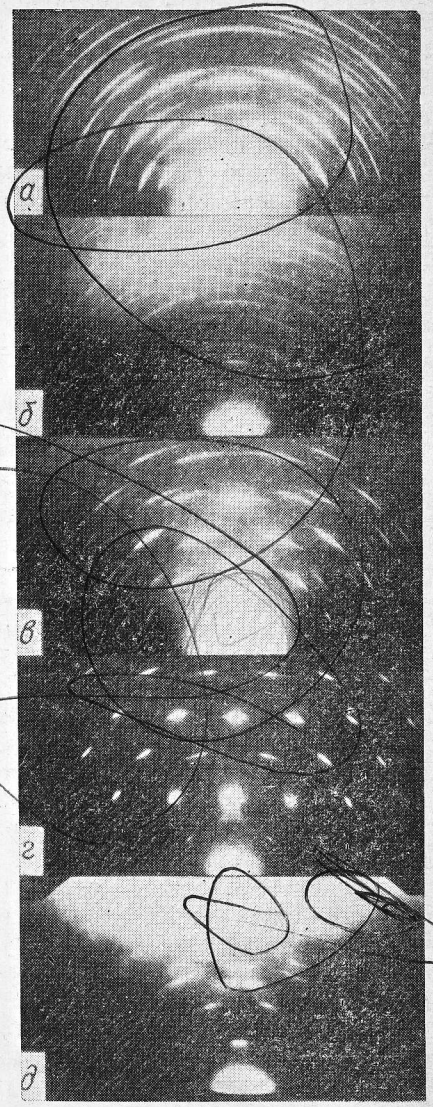


Рис. 5.24. Электронограммы от поверхности карбонильного молибдена, полученного при различной температуре подложки, °С:
а — 500; *б* — 650; *в* — 960; *г* — 1070; *д* — 1530 ($P=5\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.*, $h=10$ *мкм*).

носительной скорости роста кристаллов при изменении условий роста в некотором интервале, что приводит к образованию четких текстур.

Степень совершенства текстуры в значительной мере определяется температурой. С увеличением температуры в определенных пределах степень совершенства текстуры возрастает, а затем уменьшается. Изменение других условий осаждения не приводит к смене преимущественной ориентации. При осаждении молибдена на различные подложки Mo, W, Nb, Ta (о. ц. к.), $MoSi_2$ (о. ц. т) — не наблюдалось изменения текстуры [130], что свидетельствует о том, что направление осей преимущественной ориентации в слоях значительной толщины (~ 100 *мкм*) зависит лишь от условий осаждения, т. е. в данном случае образуются типичные текстуры роста. Зависимости текстуры от направления потока паров карбонила в смеси с водородом также не было обнаружено [130].

Закономерности образования текстур в вольфраме, полученном термическим разложением карбонила, вольфрама, исследованы в работах [111, 304, 338]. В работе [111] приведены электронограммы поверхности вольфрамовых слоев, полученных при различной температуре процесса термического разложения. Кроме температуры подложки — молибденовой фольги, на которую происходило осаждение, все остальные условия опыта (как оказалось, слабо влияющие на текстуру слоев) оставались неизменными.

Из результатов экспериментов [111] следует, что при температуре подложки 800—900° С вольфрам имеет преимущественную ориентацию [111]. Степень совершенства текстуры, оцениваемая по угловой протяженности текстурного максимума (222), невысока. На совершенство текстуры большое влияние оказывают внутренние напряжения, возникающие в металле в процессе осаждения. Отжиг образцов при температуре, несколько превышающий температуру осаждения (900—1000° С), снимает напряжения (см. гл. 5) и приводит к значительному совершенствованию текстуры без изменения осей преимущественной ориентации. Получение текстуры [111] со степенью совершенства более 50% затруднительно [338].

Осажденные при температуре 1000—1300° С вольфрамовые слои имеют совершенную текстуру [100], степень совершенства которой увеличивается по мере увеличения температуры подложки. Как и для карбонильного молибдена, здесь существует интервал температуры (900—1000° С), в котором две текстуры присутствуют одновременно. Электронографическое определение текстуры в слоях вольфрама, полученных при температуре выше 1300° С, встречает большие трудности из-за протекающих при этом процессов рекристаллизации. Рентгенографические исследования позволяют выявить текстуру [110] при температуре осаждения выше 1500° С.

Аналогичные результаты получены в работе [338] при осаждении слоев вольфрама на молибден путем термического разложения карбонила вольфрама. В слоях, осажденных при температуре выше 1500° С, обнаружена текстура [110], степень совершенства которой возрастает с повышением температуры осаждения (рис. 5.25).

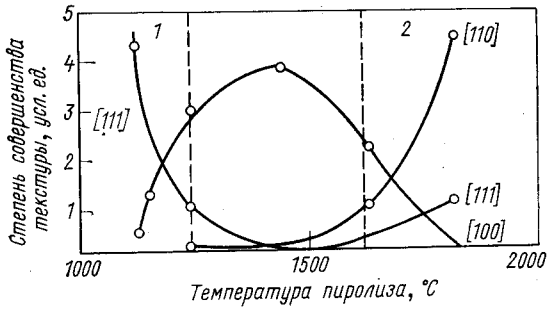


Рис. 5.25. Влияние температуры на преимущественную ориентацию осажденного слоя:
1 — зона повышенного содержания углерода; *2* — зона с высокой взаимной диффузией Mo—W.

В области температуры 1100—1500° С в слоях вольфрама образуется текстура [100], степень совершенства которой наибольшая при 1300° С. В условиях осаждения при низкой температуре также реализуется текстура [110]. По данным работы [338] текстура [111] имеет невысокую степень совершенства и ей сопутствуют текстуры [110] и [100]. Таким образом, закономерность изменения текстуры в слоях вольфрама та же, что и у молибдена.

Необходимо отметить, что в перечисленных опытах металл был получен в условиях, когда процесс пиролиза контролируется диффузией газообразных продуктов в газовой фазе [137], и скорость осаждения металла слабо зависит от температуры пиролиза. Это позволило авторам работы [111] заключить, что направление осей преимущественной ориентации в тугоплавких металлах, полученных термическим разложением соответствующих карбонилов, определяется пересыщением паров металла на растущей поверхности (см. гл. 5).

Возникновению той или иной текстуры соответствует определенное критическое пересыщение. Наблюдающееся различие в температуре существования одинаковых текстур в карбонильных молибдене и вольфраме авторы [111] связывают с различием коэффициентов пересыщения паров металла.

Давление. Влияние давления в реакторе на текстуру молибденовых слоев, полученных путем термического разложения гексакарбонила молибдена, изучалось в работе [90]. Вследствие того, что в этих экспериментах водород пропускался через

контейнер с карбонилом, увеличение общего давления приводило к увеличению массового потока паров карбонильного соединения и, следовательно, к росту скорости осаждения молибдена. Как указывалось выше при $P=5\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.* ($P_{H_2}=0$) существует текстурный переход [100]→[110] при температуре $T_п=1180°$ С. Увеличение давления (что аналогично изменению скорости осаждения) сдвигает переход в область более высокой температуры. Например, при давлении $P=5\times10^{-3}$ *мм рт. ст.* (что соответствует скорости осаждения $W=20$ Å/*сек*) температура перехода 1180° С, при $p=3\cdot10^{-2}$ *мм рт. ст.* ($W=100$ Å/*сек*) она составляет 1230° С, а при $p=8\times10^{-2}$ *мм рт. ст.* ($W=180$ Å/*сек*) равна 1350° С.

Изменение давления оказывает значительное влияние на степень совершенства текстуры. Увеличение давления (до 10^{-1} *мм рт. ст.*) приводит к значительному уменьшению угловой протяженности текстурных максимумов, а также к уменьшению количества спутников на электронограммах, что свидетельствует об уменьшении дефектности металла и о более совершенном кристаллообразовании.

Таким образом, для улучшения качества ориентированных молибденовых слоев процесс пиролиза необходимо вести при возможно большем давлении в реакторе (следует, однако, заметить, что значительное увеличение давления до $p\gtrsim1$—3 *мм рт. ст.* ведет к образованию ориентированного гексагонального карбида молибдена Mo_2C [90].

Введение в реакционный объем малых добавок химически активных газов (кислорода и водорода) приводит к некоторому ухудшению степени совершенства текстуры. Как следует из работы [136], для получения слоев с высокой степенью текстурированности содержание неконтролируемых газовых примесей в реакторе должно быть мало. Это указывает на необходимость хорошей герметизации всей системы и тщательной очистки используемых газов-носителей и металлсодержащих соединений.

Электростатическое поле. В работе [138], посвященной исследованию влияния электростатического поля на рост металлических пленок при пиролизе $Mo(CO)_6$, показано, что наложение электростатического поля в интервале температур 600—1200° С не приводит к изменению направления осей преимущественной ориентации, но снижает степень совершенства текстуры. При определенных условиях можно получить металлические покрытия с произвольной ориентацией. Поэтому электростатическое поле может быть использовано в случае, когда необходимо получить неориентированные покрытия.

Толщина слоя. Существенное влияние на текстуру осажденного молибдена оказывает толщина слоя. В случае малой толщины (осаждение проводилось на подложку из молибденовой фольги 0,1 *мм*) на электронограмме видны лишь кольца, соответствующие произвольно ориентированным кристаллам

(рис. 5.26, *а*). При некоторой толщине $h_{крит}$ возникают рефлексы, отвечающие соответствующей текстуре (см. рис. 5.26, *б*). Дальнейшее увеличение толщины слоя способствует усилению и совершенствованию текстуры (см. рис. 5.26, *в*). Аналогичная картина наблюдается во всем интервале существования текстуры [100].

Величина $h_{крит}$, при которой возникают рефлексы данной текстуры, сильно зависит от температуры осаждения. Так, при температуре 850° С $h_{крит}\approx10^4$ Å, при 1000° С $h_{крит}\approx3\cdot10^3$ Å, а при 1120° С $h_{крит}\approx500$ Å. Этот результат может быть объяснен увеличением диффузионной подвижности осажденных атомов с ростом температуры подложки [90]. На начальной стадии осаждения образуется неориентированный слой, но в дальнейшем вследствие анизотропии скоростей роста различных граней кристалла развивается четкая текстура.

Величина $h_{крит}$, а также структура на начальной стадии осаждения зависят не только от температуры, но и в значительной степени от состояния поверхности [90]. Так, при температуре 1550° С величина $h_{крит}<500$ Å, в то время как при осаждении молибдена на сконденсированный ранее высокодисперсный слой окиси магния (толщиной до 0,001 *мм*) при этой же температуре подложки текстура не наблюдается даже при толщине осадка 1500 Å [90]. Эти результаты показывают, что тонкий слой окисла и вообще любое загрязнение поверхности сильно затрудняют развитие текстуры.

При критической толщине $h_{крит}$ с возникновением сильных

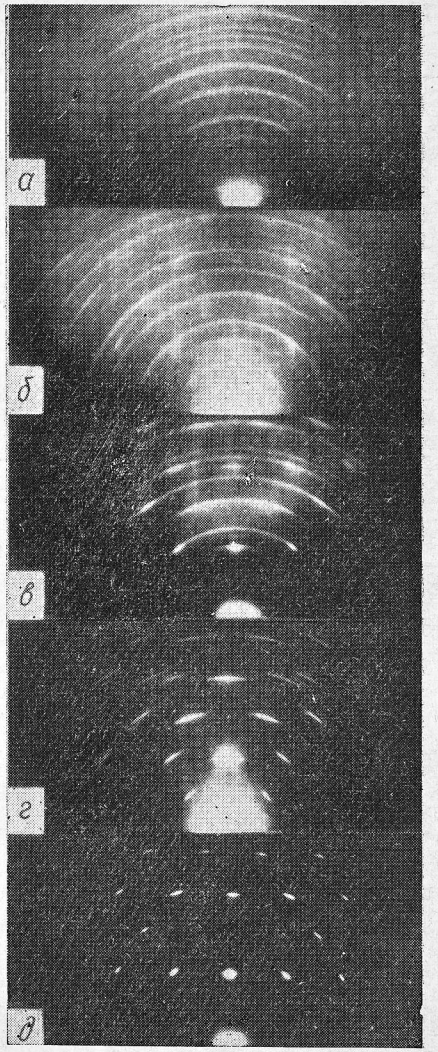


Рис. 5.26. Электронограммы от поверхности пленок карбонильного молибдена различной толщины, *мкм* ($P=5\cdot10^{-3}$ *мм рт. ст.*, $T=1010°$ С): *а* — 0,1; *б* — 0,15; *в* — 0,5; *г* — 5; *д* — 30.

текстурных максимумов на электронограммах кроме рефлексов, отвечающих нормальной дифракции, появляются добавочные отражения, необъяснимые, если рассматривать дифракцию от идеальной решетки. К настоящему времени еще не существует теории, дающей точный расчет и физическую интерпретацию электронограмм с подобными рефлексами. Источниками образования их могут быть двойники роста в области контакта металлической пленки и монокристаллической основы, периодические дефекты, возникающие при срастании двойников, а также непериодические дефекты роста [163]. Таким образом, можно полагать, что наблюдаемые на электронограммах дополнительные рефлексы появляются вследствие дефектов роста, возникающих в процессе осаждения молибдена.

С увеличением толщины покрытия уменьшаются количество и интенсивность рефлексов спутников, а это означает, что увеличение толщины покрытия (как видно из рис. 5.26) приводит к уменьшению количества дефектов роста в слое. Возможно, что эти дефекты развиваются от границы подложка — покрытие, однако, обнаружить их в данном случае возможно лишь на поздних стадиях (с появлением текстурных максимумов). Таким образом, увеличение толщины осадка ведет к совершенствованию текстуры. При толщине 50 *мкм* (температура подложки 1070° С) угловая протяженность текстурного максимума (200) $\beta < 3°$, что свидетельствует о высокой степени совершенства текстуры.

Как известно [155], в зависимости от причин образования различают следующие текстуры:

1. Текстура зарождения, возникающая в зародышах «докритических» размеров, когда растущие кристаллы не взаимодействуют друг с другом. Эта текстура связана с ориентированным расположением зародыша на растущей поверхности, обеспечивающим минимумом поверхностной энергии.

2. Текстура коалесценции, образующаяся при переориентации неравновесных зародышей.

3. Текстура роста, возникающая в сплошной пленке и связанная с анизотропией скорости роста кристаллов.

4. Текстура старения, обусловленная сопутствующими процессами отжига уже сформировавшегося слоя.

Данные многих авторов [90, 263, 356] свидетельствуют о том, что в металлах, полученных методом кристаллизации из газовой фазы, существуют текстуры роста, совершенство которых растет по мере увеличения толщины слоя. Однако в работе [90] указывается, что увеличение толщины слоя более 50 *мкм* приводит к постепенному ослаблению и угловому уширению рефлексов и при значительной толщине, порядка 100 *мкм*, они не наблюдаются методом дифракции электронов. Рентгенографическими исследованиями также установлено, что наилучшая текстура [100] наблюдается на образцах, полученных при температурах 960—1070° С в слоях толщиной 30—50 *мкм*. Слои большей толщины имеют гораздо менее совершенную текстуру. Этот факт, не имеющий еще удовлетворительного объяснения, необходимо принимать во внимание при намерении получить металлы с наилучшими поверхностными свойствами.

Кроме молибдена и вольфрама термическим разложением карбонилов может быть получен рений, используемый для улучшения эмиссионных характеристик катодных материалов [15, 44, 186]. Однако закономерности развития текстур в карбонильном рении еще не изучены.

Водородное восстановление хлоридов металлов. При водородном восстановлении галогенидов тугоплавких металлов существует большее число факторов, влияющих на образование текстуры, чем в процессах термического разложения (соотношение парциальных давлений водорода и галогенида, атомное соотношение галогена и металла в газовой фазе и др.). Поэтому существует возможность более гибкого управления при получении металлов с заданными свойствами водородным восстановлением. Однако при этом значительно усложняется сам процесс, так как возникает необходимость тщательного контроля большого числа параметров. Несомненным преимуществом процесса водородного восстановления хлоридов перед другими процессами кристаллизации из газовой фазы является возможность получения этим методом широкого круга металлов, таких, как Mo, W, Nb, Ta, Re, и их сплавов с высокой степенью преимущественной ориентации.

Температура. Наибольшее влияние на тип преимущественной ориентации при водородном восстановлении хлоридов, как и в случае пиролиза карбонилов, оказывает температура подложки. Влияние этого параметра на текстуру металлических слоев Mo, W, Nb и Ta, осажденных на молибденовые подложки, подробно исследовано в работе [91]. Для повышения чистоты осаждаемого металла исходные продукты — хлориды и водород — подвергались тщательной очистке. Исследования проводились при температуре 700—1500° С и давлении в реакционном объеме 20—100 *мм рт. ст.* Температура испарителей хлоридов изменялась от 150 до 230° С, а отношение давления водорода к парциальному давлению хлорида металла составляло от 5 до 60.

Электронограммы поверхности молибденовых пленок, полученных водородным восстановлением пентахлорида молибдена, показывают, что при температуре подложки 700—750° С реализуется текстура [111] (рис. 5.27, *а*), а при более высокой температуре (900—1500° С в пленках наблюдается текстура [100] (см. рис. 5.27, *в*, *г*). В промежуточной области температуры (800—850° С) обе текстуры присутствуют в пленках одновременно (см. рис. 5.27, *б*).

Аналогичная зависимость текстуры пленок от температуры подложки наблюдается и при осаждении вольфрама [91], степень совершенства текстуры которого более высокая, чем в пленках молибдена. В соответствующей температурной области текстура [100] вольфрама выражена сильнее, чем в молибдене. Степень совершенства текстуры [100] в молибденовых и вольфрамовых пленках увеличивается с ростом температуры подложки.

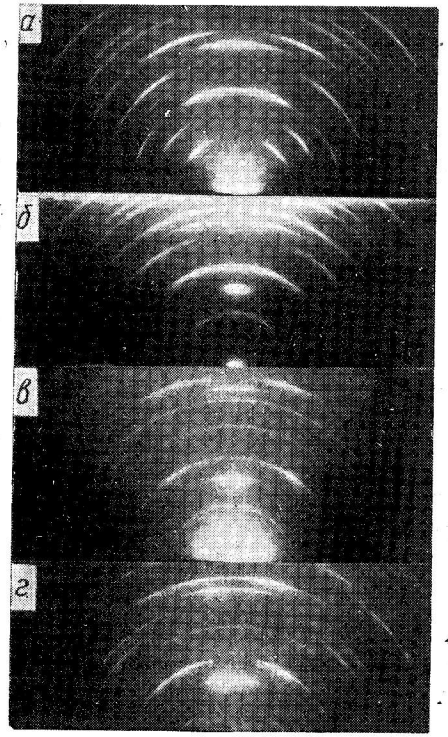


Рис. 5.27. Электронограммы от поверхности молибдена, полученного восстановлением $MoCl_5$ при различной температуре подложки, °С:
а — 750; *б* — 850; *в* — 1000; *г* — 1150.

В молибдене, полученном при температуре 1100—1200° С, наблюдается текстура [610], которая вероятно, существует лишь в поверхностных слоях, так как рентгенографические исследования обнаруживают в пленках текстуры [100] [91]. Условия возникновения и существования текстуры [610] не выяснены.

Вопросы формирования текстуры в молибдене и вольфраме рассматривались также в работах [296, 356, 369, 370]. В молибденовых слоях толщиной 0,25 *мм*, осажденных на плоских и цилиндрических поверхностях молибдена водородным восстановлением гексафторида молибдена (700—900° С) и высокотемпературным пиролизом пентахлорида молибдена (1100—1500° С) рентгенографически обнаружены аксиальные текстуры [111] и [100].

При водородном восстановлении гексахлорида вольфрама [356] получены слои вольфрама с текстурами [111], [100] и [110] (общее давление 1 *мм рт. ст.*). При этом с увеличением температуры подложки наблюдается тенденция к усилению текстуры [110].

Хадсон и Янг установили [296, 369, 370], что методом водородного восстановления гексахлорида вольфрама можно с высокой воспроизводимостью изготовлять эмиттеры любой сложной формы с четкой текстурой [110]. Полученные ими резуль-

Таблица 5.22

Результаты осаждения вольфрама из его гексахлорида [296]

Температура Мо-подложки, °С	Поток* H_2 при нормальных условиях, $см^3/мин$	Поток* Cl_2 при нормальных условиях, $см^3/мин$	Время, *мин*	Температура W-стружки	Расход W в парах, *г/ч*	Атомное соотношение Cl/W в паре	Мольное соотношение H_2/W в паре	Толщина осадка на молибденовой подложке, *мм*	Эффективность** осаждения, %	Преимущественная ориентация	Работа выхода электронов в вакууме, *эв*
1350	70	350	180	850	25,7	12,24	1,22	0,85	24	[100]	4,55
1150	70	200	180	825	29,3	9,30	1,63	0,61	23	[100]	4,85
1250	70	200	180	850	22,6	7,92	1,39	0,99	32	[110]	4,80
1150	70	115	255	850	22,6	4,56	1,39	0,79	18	[110]	4,87
1150	140	115	240	830	22,0	4,70	2,86	1,73	43	[110]	4,88
1200	140	115	240	840	24,0	4,32	2,61	2,92	67	Поликристаллический	4,57
1150	140	115	240	850	28,8	3,60	2,19	2,21	42	[110]	4,92
1200	100	60	180	820	16,0	3,36	2,80	1,35	61	Поликристаллический	4,53
1200	100	60	240	825	16,7	3,23	2,61	2,03	66	[100]	4,52
1100	140	115	240	850	28,5	3,64	2,19	2,19	42	[110]	5,01
1050	140	115	240	875	31,2	3,32	2,01	1,17	20	[110]	4,85
1100	200	115	180	875	29,4	3,53	3,05	1,47	37	[110]	4,83
1100	160	115	180	875	31,2	3,32	2,29	1,52	36	[110]	4,89
1100	160	115	180	875	31,8	3,26	2,25	1,52	35	[110]	4,97
1100	140	115	180	850	26,4	3,93	2,37	1,17	33	[110]	5,00
1100	140	133	210	830	22,4	5,45	2,79	1,04	29	[110]	4,92
1100	280	115	72	850	27,9	3,71	4,55	0,79	52	Поликристаллический	4,52
1100	140	115	200	750	4,5	22,7	13,89	1,0254	0,4	—	—

* При 300°К и давлении 1 *атм*.

** Определена отношением $\frac{\text{Вес W, прошедшего над подложкой в течение процесса}}{\text{Вес осадка W на Мо-подложке}} \times 100$.

таты представлены в табл. 5.22. Найлучшими условиями для получения вольфрамовых эмиттеров с текстурой [110] авторы считают следующие:

Температура подложки	1100—1150 °С
Скорость потока хлора	115—135 *см³/мин*
Скорость потока водорода	140—160 *см³/мин*
Температура стружки фторидиоло вольфрама	830—875 °С

При температуре подложки 800° С в ниобии и в тантале реализуется четкая текстура [110]. При температуре 850—950° С наблюдается смешанная текстура [110]+[111]. С повышением температуры подложки до 900—1000° С в слоях возникает преимущественная ориентация в направлении [111]. В области 1000—1050° С наблюдается смешанная текстура [111]+[100]. Дальнейшее увеличение температуры подложки до 1100° С приводит к появлению текстуры [100]. Данные рентгенографического анализа показывают, что при температуре 1200—1500° С слои имеют четкую аксиальную текстуру [100] [91].

По данным работы [356] в слоях ниобия, полученных водородным восстановлением пентахлорида металла при температуре 800—1200° С, наблюдаются текстуры [110] и [100] с преобладанием ориентации [100].

Получить текстурированные осадки рения при термическом разложении не удалось. Отжиг таких слоев ведет к появлению очень слабо выраженной текстуры [356].

Таким образом, данные многих авторов свидетельствуют о том, что изменением температуры подложки, т. е. изменением пересыщения паров металла, в процессе водородного восстановления хлоридов могут быть получены слои Mo, W, Nb, Ta, имеющие совершенные аксиальные текстуры [110], [100] и [111].

Состав газовой фазы. Приводимые разными авторами данные о температурных условиях получения определенных текстур зачастую несколько различаются. Вероятно, это обусловлено неучтенным влиянием дополнительных факторов и прежде всего влиянием общего давления в системе и соотношения давления водорода и парциального давления хлорида металла в газовой фазе.

Так, Хадсон и Янг [296] проводили исследования при общем давлении в реакторе 5 *мм рт. ст.*, а Шрофф [356]— при давлении 1 *мм рт. ст.* Авторы работы [91] осаждали металл при общем давлении от 10 до 100 *мм рт. ст.* и обнаружили, что преимущественная ориентация в пленках в значительной мере зависит от давления в реакционном объеме. При осаждении молибдена в области существования текстур [111] и [100] (температура подложки 800° С) повышение давления от 20 до 60 *мм рт. ст.* приводит к преобладанию текстуры [100], при

большем давлении (~100 *мм рт. ст.*) образуется только текстура [100].

Большое влияние на тип преимущественной ориентации оказывает соотношение парциальных давлений водорода и паров хлорида металла. В работе [91] исследования выполнены при высоких соотношениях (что способствует увеличению выхода металла), в то время как в других работах использованы малые соотношения. Низкая температура и малые соотношения парциальных давлений способствуют развитию текстуры [110], высокая температура и высокие мольные соотношения благоприятствуют появлению текстуры [100] [296]. Присутствие значительных количеств низших хлоридов в газовой фазе не оказывает существенного влияния на направление осей преимущественной ориентации [296].

Водородное восстановление фторидов металлов. Большинство эмиттеров для термоэмиссионных преобразователей к настоящему времени изготовлены водородным восстановлением гексафторида вольфрама [296, 293, 369]. Как известно, осаждение может быть проведено как при атмосферном, так и при пониженном давлениях, поэтому целесообразно рассмотреть основные закономерности каждого из этих процессов.

Атмосферное давление. Влияние параметров процесса (температуры, состава газовой фазы, скорости потока) на формирование текстуры в вольфраме при осаждении его в условиях атмосферного давления (760 *мм рт. ст.*) подробно рассмотрены в работе [263]. Исходные компоненты были тщательно очищены: водород от кислорода и азота, гексафторид вольфрама от оксифторидов вольфрама. Осаждение велось на внутреннюю поверхность медной трубки, по длине которой состав газовой фазы изменялся в процессе осаждения. Авторы наблюдали в начале зоны аксиальную текстуру [100], а в конце — текстуру [111].

На рис. 5.28 приведена зависимость критического парциального давления $P_{крит}$ гексафторида вольфрама, при котором наблюдается переход от текстуры [100] к текстуре [111], от условий осаждения. Из графиков следует, что увеличение температуры осаждения приводит к увеличению $P_{крит}$ и текстура [111] может быть получена в более широкой области давлений P_{WF_6}. Обогащение смеси фторидом приводит к уменьшению $P_{крит}$ и при $P_{H_2}/P_{WF_6}<9$ переход от текстуры [100] к текстуре [111] не наблюдается. Текстуре [100] часто сопутствует текстура [310], а текстуре [111] текстура [112]. Увеличение скорости потока благоприятствует образованию текстуры [100].

Таким образом, полученные результаты кратко можно сформулировать следующим образом [263]. В слоях вольфрама в зависимости от условий осаждения появляются текстуры [100] и [111]. Увеличение температуры осаждения (в интервале 400—

600° С), уменьшение скорости потока и увеличение соотношения P_{H_2}/P_{WF_6} благоприятствуют образованию текстуры [111].

Шрофф [356], получивший слои вольфрама тем же методом при атмосферном давлении, обнаружил, что в бедных смесях ($P_{H_2}/P_{WF_6}>3$) предпочтительной является ориентация [100]. Такая же текстура наблюдается и при $P_{H_2}/P_{WF_6}<3$ в области 500—800° С. Отсутствие текстуры [111] вызвано, вероятно, тем,

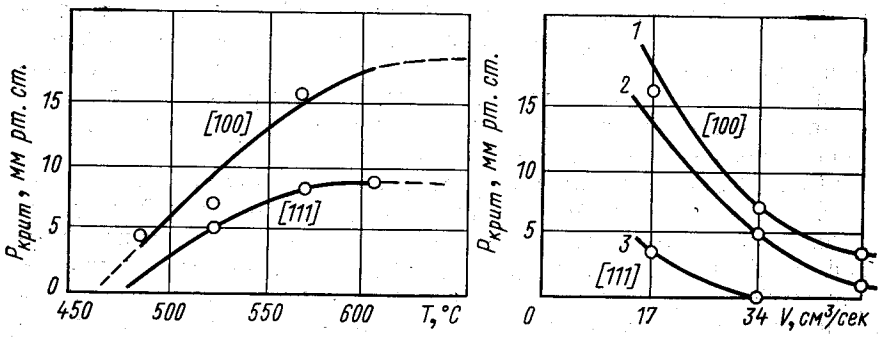


Рис. 5.28. Влияние температуры осаждения и скорости потока на критическое давление $P_{крит}$ перехода [100]→[111] при различном парциальном давлении WF_6, *мм рт. ст.*:
1 — 30; *2* — 50; *3* — 76.

что использовались смеси, слишком обогащенные гексафторидом, что должно способствовать подавлению текстуры [111]. В работе [355] изучение текстур было проведено в интервале значений отношения P_{H_2}/P_{WF_6} от 6 до 80, однако, авторам не удалось обнаружить текстуру [111], возможно, по причине недостаточной очистки исходных продуктов или вследствие влияния каких-либо других факторов.

Авторам работы [263] наблюдать появление текстуры [110] не удалось. Невозможность создания слоев вольфрама с текстурой [110] при водородном восстановлении его гексафторида отмечается и в работе [296].

Однако использование обогащенных смесей позволило получить слои вольфрама с ориентацией [110] при температуре 950—1100° С [356], что представляет исключительный интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения, поскольку до этой работы в литературе не было сообщений о возможности получения вольфрама с текстурой [110] при водородном восстановлении гексафторида вольфрама.

Большое влияние на формирование текстуры оказывают газообразные примеси (азот, двуокись углерода, пары воды и др.), присутствующие в газовой фазе [263]. Наличие этих примесей, а также осаждение вольфрама из неочищенных компонентов сдвигает область существования текстуры [100] в

сторону более высоких парциальных давлений гексафторида вольфрама. Такой же эффект вызывает разбавление рабочей смеси аргоном (до 50%) [263].

Пониженное давление. Изучению закономерностей формирования текстур в слоях вольфрама, полученных водородным восстановлением WF_6 при низких давлениях, посвящена работа [320]. Осаждение вольфрама производилось с целью улучшения эмиссионных свойств поверхностей, которые предполагалось использовать в качестве катодов термоэмиссионных преобразователей. Эксперименты проводились при общем давлении 76—600 *мм рт. ст.* В этих условиях большое влияние на текстуру вольфрама оказывают температура, общее давление, соотношение P_{H_2}/P_{WF_6} в смеси, скорость осаждения и материал подложки. При давлении 230 *мм рт. ст.* реализуются две преимущественные ориентации: [100] при $P_{H_2}/P_{WF_6}<30$ и [111] при $P_{H_2}/P_{WF_6}>30$. Наибольшая степень совершенства текстуры [100] достигается при температуре 600° С, а текстуры [111]— при 750° С. Менее существенным параметром является скорость осаждения. Однако в работе [320] отмечается, что более высокие скорости благоприятствуют формированию текстуры [100] и при высоких скоростях даже в очень бедных смесях ($P_{H_2}/P_{WF_6}>60$) образуется только текстура [100].

Высокая степень преимущественной ориентации может быть получена при осаждении вольфрама на различные подложки — W, Mo, Ta, Cu. Тщательная полировка поверхности и очистка ее от загрязнений обеспечивает получение слоев с высокой степенью совершенства текстуры.

При относительно высоком давлении закономерности образования текстур такие же, как и при давлении 230 *мм рт. ст.* Однако при более низких давлениях (<70 *мм рт. ст.*) отмечено образование только текстуры [100] и соотношение P_{H_2}/P_{WF} в газовой фазе уже не является контролирующим фактором [320].

Таким образом, в слоях вольфрама, полученных при пониженном давлении, закономерности развития текстуры в основном такие же, как и в слоях, полученных при атмосферном давлении. Высокие отношения P_{H_2}/P_{WF_6}, высокая температура и низкие скорости осаждения благоприятствуют образованию текстуры [111], в то время как при высоких скоростях осаждения, пониженной температуре и малых отношениях преимущественно образуется текстура [100].

Текстуры в сплавах тугоплавких металлов

Методы кристаллизации из газовой фазы эффективны для получения высокоориентированных сплавов тугоплавких металлов. Однако число исследований в этом направлении пока невелико. В слоях сплавов тугоплавких металлов Mo, W, Nb,

полученных совместным водородным восстановлением хлоридов соответствующих металлов, в зависимости от условий осаждения могут быть реализованы четкие аксиальные текстуры [111, 100, 110] различной степени совершенства [109]. Закономерности развития текстуры в сплавах такие же, как и в чистых металлах [91]. Изменение концентрации сплава при постоянной температуре не приводит к изменению осей преимущественной ориентации. Очень хорошее совпадение данных рентгенографических исследований свидетельствует о наличии текстуры не только в поверхностном слое, но и объеме всего сплава.

Высокая степень совершенства текстуры может быть достигнута в сплавах, полученных и другими методами осаждения из газовой фазы, например совместным термическим разложением карбонилов тугоплавких металлов [93]. В качестве примера можно привести сплав Mo — 30 вес. % W, имеющий аксиальную текстуру [100] очень высокой степени совершенства [93].

Механизмы образования текстур

Представления о механизме и кинетике процессов текстурообразования при росте кристаллов являются в настоящее время наиболее слабо разработанными. Несмотря на большое число исследований единого объяснения возникновения и развития текстур не существует, а многие особенности процесса текстурообразования остаются еще не выясненными. В наибольшей степени это относится к процессам кристаллизации из газовой фазы.

При объяснении образования текстур в металлических слоях в основном исходят из факта изменения скоростей роста различных граней кристалла с изменением условий кристаллизации. Предполагают, что анизотропия определяет текстуру.

Изменение скоростей роста различных граней с изменением пересыщения можно объяснить на основе модели двумерного зародыша. Согласно классической теории кристаллообразования, развитой в работах [210, 214, 335], скорость роста грани является суммой скоростей образования двумерных зародышей и тангенциального их роста. Модель двумерного зародыша достаточно оправдана в тех случаях, когда скорость процесса кристаллизации определяется образованием двумерных зародышей. При этом скорость роста грани пропорциональна скорости образования двумерных зародышей

$$J = zN \exp(-W_{hkl}/kT),$$

где z — частота столкновений частиц, образующих кристаллы с определенным участком решетки на данной кристаллографической плоскости; N — число мест решетки, принимающих участие в образовании зародышей; W_{hkl} — работа образования двумерного зародыша.

Согласно Пангарову [335], текстура образуется в результате возникновения и последующего преимущественного роста (на индифферентной подложке) двумерных зародышей тех граней, работа образования которых минимальна. Осью текстуры при этом является направление, перпендикулярное к грани с наименьшей работой образования на ней двумерного зародыша. Расчеты показывают, что в случае металлов с о. ц. к. решеткой работа образования двумерных зародышей уменьшается в последовательности (222), (112), (110). В соответствии с этим изменяется и вероятность образования двумерных зародышей, а значит, и скорость роста различных граней, если кинетика процесса кристаллизации определяется образованием данных зародышей.

В работе [79] вычислена вероятность образования двумерных зародышей на гранях (111) и (100) свинца при кристаллизации его из расплава. В случае малых переохлаждений(условия, близкие к равномерным) грани (111) растут медленно и определяют габитус кристалла. При больших переохлаждениях наибольшей относительной скоростью роста обладают грани с наиболее плотной упаковкой атомов, (например, грани (111) для г. ц. к. решетки) которые определяют текстуру в слое.

Таким образом, работа образования двумерных зародышей для различных граней может изменяться с изменением условий кристаллизации (точнее, величины пересыщения). В разных условиях одни и те же грани кристалла могут быть как наиболее медленно растущими, определяющими огранку кристаллов, так и имеющими наибольшую относительную скорость роста и, следовательно, определяющими направление преимущественной ориентации. Сопоставление энергии образования зародышей на гранях кристаллов для различного типа кристаллических решеток позволяет связать экспериментально наблюдаемые преимущественные ориентации с анизотропией строения кристаллов [79, 335].

Анализ результирующей скорости роста плотноупакованной плоскости (векторной суммы нормальной и тангенциальной составляющих скорости) и учет симметрии решетки кристалла позволили предложить последовательность изменения направлений преимущественного роста кристаллов с о. ц. к. решеткой [79].

Направления преимущественного роста кристаллов одинаковы при очень малых (близких к условиям равновесия) и очень больших пересыщениях (110), а при промежуточных пересыщениях они изменяются по двум независимым ветвям стереографического треугольника [100] и [111]. Учитывая тот факт, что в работе [79] при выводе приведенных выше результатов использованы лишь кристаллографические особенности кинетики кристаллизации, представляется возможным в общих чертах

распространить такой подход к текстурообразованию и на процессы кристаллизации из газовой фазы.

Следует отметить, что рассмотренный механизм возникновения и развития текстуры не требует привлечения дислокационной теории для объяснения процесса кристаллообразования.

Однако наличие дислокаций, как и некоторых других дефектов, способствует кристаллизации даже в тех случаях, когда вероятность флуктуационного образования двумерных зародышей ничтожно мала (область малых пересыщений).

Для металлов с о. ц. к. решеткой соотношение между скоростями роста различных граней кристалла можно представить следующим образом:

$$A_2 — \text{грани } V_{(110)} < V_{(200)}, \quad A_1 — \text{грани } V_{(112)} = V_{(321)} < V_{(130)},$$

$$A_0 — \text{грань } V_{(222)} — \text{макс. скорость.}$$

При кристаллизации из газовой фазы эти соотношения существенно зависят от условий осаждения. Так, в работе [220] показано, что наименьшей скоростью при росте вольфрама, осаждаемого из его гексафторида на монокристалле вольфрама, обладает грань (200) ($T_п = 200°$ С, $P_{H_2}/P_{WF_6} = 3$). Вследствие этого при росте формируется одна из огранок куба: двугранная призма на грани (110); трехгранная пирамида на грани (222); увеличение стороны куба на грани (200). При этом подчеркивается, что кристаллы вольфрама образовались в результате конкурентного роста закритических зародышей. При других условиях осаждения ($T = 400 \div 600°$ С, $P_{H_2}/P_{WF_6} = 8$) наиболее медленно растущей является грань (222), что способствует формированию текстуры (111). Изменение соотношения скоростей роста различных граней авторы работ [220, 263] связывают с различием адсорбционной способности граней по отношению к водороду и гексафториду.

Таким образом, модель двумерных зародышей позволяет объяснить хотя бы качественно некоторые особенности текстурообразования.

Многие авторы [58, 211, 244] склонны считать, что кинетика процесса образования зародышей в многокомпонентной системе при кристаллизации из газовой фазы с участием химической реакции хорошо может быть описана с позиций классической теории зародышеобразования. Эта теория достаточно полно изложена во многих монографиях и обзорах [210, 214, 367].

Необходимо, однако, отметить особенности процесса кристаллизации из газовой фазы, обусловливающие значительные отклонения от классической теории.

Если процесс кристаллизации протекает в условиях очень больших пересыщений, когда критический размер зародыша составляет один-два атома (что часто имеет место при кристаллизации из газовой фазы [130, 219]), применение термодинами-

ческой теории неправомерно, ибо термодинамические величины теряют смысл для комплексов, состоящих из одного-двух атомов.

Последовательная теория роста кристаллов в таких процессах должна быть чисто кинетической [216]. По мере увеличения пересыщения растущая грань становится шероховатой в атомном масштабе (при малых пересыщениях она атомногладкая), причем шероховатость — явление кинетическое, она отсутствует при равновесных условиях. Верхняя граница пересыщения для того, чтобы грань стала шероховатой, оценена следующим образом [216]: разность химических потенциалов пара и кристалла в этих условиях

$$\Delta\mu > nE_{ss}/2,$$

где n — число ближайших соседей атома в решетке; E_{ss} — энергия одной связи в кристалле. Оцененная максимальная величина пересыщения для металлов с о. ц. к. решеткой имеет значения 10—20.

Если же на поверхности имеется адсорбированный слой, в котором также возникают связи между частицами, истинное значение критического пересыщения должно быть еще меньше [216].

Таким образом, пересыщения, необходимые для возникновения шероховатости, невелики. Поэтому в большинстве случаев процессы роста кристаллов при кристаллизации из газовой фазы, характеризуемые очень большими пересыщениями, должны описываться кинетической, а не термодинамической теорией.

Рост кристаллов на шероховатой поверхности осуществляется посредством нормального (а не тангенциального) механизма роста. При этом кристалл ограняется округлыми поверхностями, форма которых зависит от характеристик окружающей среды, распределения температуры и других факторов. Качественные выводы кинетической теории изложены в обзорной работе Чернова [216], там же обсуждаются основные трудности теории и современное ее состояние.

Проведение количественного сравнения результатов расчетов, исходя из кинетической теории, с экспериментальными данными в настоящее время не представляется возможным, так как в связи с трудностью учета коллективного взаимодействия решены лишь задачи для частных случаев [216].

Но даже применение классической термодинамической теории к процессам кристаллизации из газовой фазы вызывает принципиальные трудности, связанные с определением величины свободной энергии фазового превращения на единицу объема и понятия «пересыщение». Для различно протекающих процессов кристаллизации с участием химической реакции предложены расчетные формулы, позволяющие провести оценку пере-

сыщения и в каждом конкретном случае дающие возможность удовлетворительно объяснить экспериментально наблюдаемые факты.

Так, в работах [58, 211, 244, 367], рассматривая реакции диссоциации:

$$AB_{(г)} \rightarrow A_{(тв)} + B_{(г)},$$

авторы определяют пересыщение системы при образовании зародышей как отношение эффективного давления компонента A, образующего зародыши, к равновесному давлению пара конденсата при данной температуре, причем эффективное давление P_A равно

$$P_A = \frac{P_{AB}}{P_B} K_{равн}$$

($K_{равн}$ — константа равновесия реакции при температуре T).

Этим устанавливается связь между пересыщением и свободными энергиями реакций в системе.

Авторы работы [219], изучавшие процесс кристаллизации вольфрама на монокристаллах Mo и W при водородном восстановлении WF_6, отождествляют пересыщение химической системы по отношению к образованию зародышей с изменением изобарно-изотермического потенциала реакции восстановления:

$$\Delta Z = -RT \ln K_{равн}.$$

В работе [118] для оценки пересыщения в реакции диспропорционирования дииодида германия рассчитывают отношение давления «гипотетического пара» германия (вычисляемого в предположении, что весь GeI_2 идет на образование Ge в газовой фазе) к равновесному давлению пара при данной температуре.

Более подробный расчет пересыщений в процессах кристаллизации из газовой фазы проведен в работе [117]. При кристаллизации германия по реакции риспропорционирования GeI_2 мерой отклонения процесса от равновесия является изменение изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta Z_T = -RT\left[\ln K_{равн} - \ln \frac{P_{GeI_4}}{P_{GeI_2}}\right] = -RT \ln \frac{K_{равн}}{П},$$

где П — произведение парциальных давлений дииодида P_{GeI_2} и тетраиодида P_{GeI_4} германия. В этом случае пересыщение определяется авторами как $K_{равн}$ или может быть отождествлено с ΔZ_T.

В более общем случае реакции

$$\nu_1 A_{1(г)} \rightarrow B_{(тв)} + \nu_2 A_{2(г)}$$

в качестве меры отклонения процесса кристаллизации от равновесия предлагается использовать количество молей кристаллизующегося вещества Δn_B:

$$\Delta n_B = -\frac{P_{A_2}^{2\nu_2}}{П\left[\nu_1 P_{A_2}^{2\nu_2-1} + \left(\frac{\nu_1^2}{\nu_2}\right) П^{\frac{1}{\nu_1}} P_{A_1}^{\frac{2\nu_1\nu_2-\nu_2}{\nu_1}}\right]} \cdot \frac{\Delta П}{\nu_2 RT},$$

где $\Delta П = П - K_{равн}$.

Для конкретного случая реакции в потоке авторы предлагают в качестве оценки пересыщения использовать величину

$$S = \frac{\Delta n_B W}{VF},$$

где W — объемная скорость потока; V — объем зоны реактора; F — площадь подложки. Отличительной особенностью приведенного выражения для пересыщения является то, что авторы пытаются учесть не только термодинамические, но и другие, в частности гидродинамические, факторы, характеризующие процесс.

Большинство приведенных выше определений пересыщения справедливо в том случае, если процесс кристаллизации из газовой фазы определяется химической реакцией. При этом зависимость скорости процесса осаждения от температуры определяется температурной зависимостью (обычно экспоненциальной) константы равновесия реакции. Такой же характер имеет и температурная зависимость равновесного давления пара конденсата, поэтому для различных систем пересыщение может как уменьшаться, так и увеличиваться с ростом температуры, как в случае термического разложения иодида хрома [58, 211].

Следует упомянуть еще о гипотезе роста кристаллов из молекулярных комплексов [59]. Можно считать достаточно обоснованным предположение о том, что кристаллизационная среда состоит из беспорядочно ориентированных молекулярных комплексов.

Аналогичные взгляды на процесс кристаллизации высказывались еще Федоровым [203]. В этом случае понятие пересыщения представляется еще более сложным. Хотя гипотеза о росте кристаллов в среде, подобной коллоидным растворам, и представляется весьма привлекательной, однако необходима тщательная проверка ее исходных положений.

Как отмечалось выше, применение большинства предложенных определений пересыщения к многокомпонентным системам, используемым в процессах кристаллизации из газовой фазы, справедливо лишь в области, лимитируемой химической реакцией. В гл. 2 и 4 было показано, что в большинстве практически важных случаев процесс проводится в условиях, лимитируемых

диффузией газообразных компонентов к (от) поверхности осаждения. В этом случае эффективное давление кристаллизующегося компонента уже не будет определяться константой равновесия химической реакции, а будет существенно зависеть от гидродинамических, диффузионных и других параметров.

Целесообразно, вероятно, определить эффективное давление конденсата P_A через скорость осаждения W_A (скорость, пересчитанную на число атомов, присоединяющихся к твердой фазе в единицу времени):

$$P_A = \alpha W_A.$$

Тогда пересыщение характеризуется отношением

$$\xi = \frac{\alpha W_A}{P_r},$$

где P_r — равновесное давление пара конденсата при температуре подложки. Используя результаты, изложенные в гл. 2 и 4, рассмотрим температурную зависимость $\xi = f(T)$ коэффициента пересыщения.

При высокой температуре процесса (в диффузионной области) скорость роста слабо увеличивается с увеличением температуры подложки и даже начинает уменьшаться при некоторой температуре (в связи с гомогенной конденсацией), в то время как равновесное давление пара конденсата увеличивается с температурой экспоненциально. Следовательно, в этой области пересыщение уменьшается с ростом температуры. При относительно низкой температуре (в области, определяемой химической реакцией) возможны следующие случаи.

Так как $W \sim \exp(-\Delta H/RT)$, где ΔH — энергия активации химической реакции, а $P_r \sim \exp(-E/RT)$, где E — теплота испарения, то

$$\xi \sim \exp\left(-\frac{\Delta H + E}{RT}\right).$$

1. Если $\Delta H < E$, то пересыщение растет с уменьшением температуры.

2. Если $\Delta H > E$, то пересыщение уменьшается с понижением температуры, причем тем быстрее, чем больше ΔH.

Для большинства тугоплавких металлов, получаемых при кристаллизации из газовой фазы по реакциям водородного восстановления галогенидов и термического разложения галогенидов и карбонилов, $\Delta H < E$, поэтому пересыщение монотонно убывает с ростом температуры. Определяя таким образом пересыщение и предполагая существование критических значений перехода (например, $\xi_{\text{крит}\,[100]\to[110]}$), можно было бы интерпретировать текстурные данные в терминах пересыщений. К сожалению, многие авторы приводят неполные данные, что затрудняет проведение такого сопоставления.

До сих пор мы рассматривали процессы текстурообразования на подложке, не оказывающей влияния на ход этих процессов. На практике гораздо чаще встречаются случаи, когда на поверхности подложки имеется большее число всевозможных дефектов, инициирующих процессы образования зародышей, так что рост слоя может происходить и без образования двумерных зародышей.

В литературе имеется достаточно много доказательств того, что зарождение и рост кристаллов (в том числе и при химической кристаллизации из газовой фазы) происходит не сплошным слоем, а селективно.

В работе [219], посвященной электронномикроскопическому исследованию форм роста слоя вольфрама при выделении его в результате водородного восстановления гексафторида вольфрама, показано, что покрытие толщиной 10^2—10^4 атомных слоев оказывается далеко не сплошным, хотя величина критического зародыша, оцененная для данных условий (500—1200° К), должна составлять один — два межатомных расстояний и, следовательно, можно было бы ожидать образования сплошного покрытия даже на более ранней стадии осаждения.

Если считать, что образование зародыша равновероятно в любой точке поверхности, то рост зародыша и сплошного слоя определяются величиной возможного диффузионного пути выделившегося атома. Расчеты, приведенные в работе [220], показали, что радиус «питания» зародыша при низкой температуре для плоскости (110) составляет лишь несколько межатомных расстояний, что должно было бы обусловить быстрое слияние зародышей в сплошную пленку. На самом деле образование сплошного слоя на ранних стадиях процесса кристаллизации экспериментально не наблюдается.

Однако даже при высокой температуре (~1000° С), когда возможен рост зародышей за счет диффузионного процесса, расстояние между ними значительно превосходит длину возможного миграционного пути. Поэтому авторы работы [220] рассматривают возможность локализации выделения атомов вольфрама на поверхности подложки. Расчет времени оседлой жизни адсорбированных молекул водорода и гексафторида вольфрама на монокристалле вольфрама показал, что только водород, имеющий большую теплоту адсорбции, длительное время удерживается поверхностью, в то время как молекулы WF_6 испытывают лишь соударения.

Таким образом, необходимо предположить, что на поверхности существуют особые места кристаллической решетки — активные центры [219]. Реакция водородного восстановления при высокой температуре идет в тех местах, где адсорбирован водород, т. е. на активных центрах. Чем более высокой активностью обладает центр, тем выше на нем теплота адсорбции. При низкой температуре вероятность реакции на малоактив-

ных центрах уменьшается, что должно привести к уменьшению количества зародышей. Этот факт наблюдался экспериментально [221].

Благодаря разработке и усовершенствованию методов физического и химического декорирования в последнее время появилось большое число работ, посвященных выявлению активных центров на различных поверхностях и выяснению природы их активности [63—67, 221].

Одни исследователи причиной активности таких центров считают неоднородность электрического поля вблизи дефектов решетки, другие — энергетическую неоднородность, связанную с точечными дефектами, дислокациями, границами блоков и зерен и т. д.

Изучение процессов кристаллизации из газовой фазы с помощью методов декорирования, несомненно, является весьма перспективным, так как позволяет глубже понять физику процессов химической кристаллизации, и в частности закономерности текстурообразования.

С помощью метода вакуумного декорирования золотом Бассету [235] удалось впервые сделать видимыми микроступени на поверхности скола монокристалла NaCl. Впоследствии такая методика использовалась многими авторами для выявления геометрических микронеоднородностей на различных поверхностях. Пэшли [176] показал, что образование и рост кристаллов происходит не только за счет осаждения из паровой фазы, но в значительной мере в результате процесса коалесценции на подложке.

В дальнейшем, в основном работами Дистлера с сотрудниками [63—67], были разработаны методы вакуумного и химического декорирования, которые позволяют выявлять активные центры и их влияние на процессы текстурообразования.

Существование локальных активных центров, ответственных за селективное образование зародышей, было доказано с помощью метода декорирования серебром сколов кристаллов триглицинсульфата. Авторы работы [67] пришли к заключению, что активными центрами являются скопления точечных дефектов. Декорирование сернистым свинцом монокристаллов кремния, у которых плотность дислокаций составляла 10^2 *см*$^{-2}$ [66], позволило установить, что плотность кристаллов на их поверхности составляет 10^{10}—10^{11} *см*$^{-2}$. Это свидетельствует о том, что места выхода дислокаций не являются определяющими для процессов кристаллообразования (исключая, возможно, случай спирального роста кристаллов). Вследствие этого объяснение с точки зрения дислокационной теории процессов образования кристаллов в любых случаях авторы считают не совсем оправданным.

Декорирование поверхностей через промежуточные слои толщиной до 2000 Å [63] показывает высокую активность

локальных центров и подтверждает предположение, что именно скопления точечных дефектов являются наиболее реакционноспособными местами поверхности.

В работе [66] разработан метод, позволивший выявить электрическую природу активных центров. Метод основан на различной степени кристаллизации хлористого серебра на участках поверхности разного знака. Оказалось, что на положительно заряженных участках поверхности кристаллики AgCl укрупняются, но не сливаются в сплошную монокристаллическую пленку, в то время как на отрицательно заряженных участках в результате коалесценции кристалликов образуется монокристаллическая пленка. С помощью таких исследований электрические неоднородности поверхности могут быть выявлены благодаря различной кристаллизации, и проведенное по этой методике декорирование кристаллов триглицинсульфата дало авторам [63, 65, 66] основание утверждать, что именно электрические, а не геометрические неоднородности поверхности определяют селективность образования зародышей центров кристаллизации.

В работе [63] изучено влияние дифракционно-аморфных промежуточных слоев толщиной 150 Å на процессы образования зародышей при вакуумной конденсации PbS на скол монокристалла NaCl. Плотность кристаллов на гладких участках оказалась равной 10 *см*$^{-2}$, а вдоль ступеней — 10^{-5} *см*$^{-1}$. Кристаллы образуются с ориентацией (100) PbS‖ (100) NaCl, причем ориентация одинакова как на гладкой поверхности, так и на ступенях. Наличие четко выраженной ориентации на внешней поверхности промежуточной пленки, исключающей возможность ориентирующего влияния микронеоднородностей поверхности подложки, свидетельствует о существовании локальных активных центров, способствующих образованию зародышей. Наличие кристаллов разной величины указывает на существование энергетического спектра активных центров.

Основываясь на этих результатах, авторы [63, 66] высказывают следующую гипотезу о влиянии примесей на ориентированную кристаллизацию. При декорировании поверхности скола NaCl золотом (T=270° C) кристаллы золота образуются в виде локальных участков с ориентацией [100] либо [110]. При конденсации золота на поверхности через промежуточную дифракционно-аморфную угольную пленку кристаллы золота образуются с беспорядочной ориентацией по всей поверхности, причем увеличение толщины пленки ведет к увеличению разориентации кристаллов золота.

Авторы предполагают, что на поверхности NaCl имеются два типа активных центров, различающихся по электрической структуре, симметрии, радиусу действия, обусловливающих образование зародышей с ориентациями [100] и [110]. На некоторых расстояниях энергия активации одного типа центров ста-

новится меньше, чем другого типа, способствуя образованию четких ориентаций.

Вызывает сомнение предположение авторов о существовании двух типов активных центров, ответственных за реализацию определенной ориентации. Более правдоподобным представляется существование на поверхности спектра активных центров, характеризующихся функцией распределения по энергиям. Если предполагать (см. выше), что текстура образуется вследствие возникновения и преимущественного последующего роста двумерных зародышей тех граней $(h_0k_0l_0)$, работа образования которых минимальна, то, если энергия активных центров больше, чем работа образования зародышей с ориентацией $(h_0k_0l_0)$, но меньше, чем с любой другой $(h_ik_il_i)$, будет реализована четкая преимущественная ориентация. В противном случае возможно одновременное образование нескольких ориентаций.

Существование локальных активных центров позволяет объяснить роль примесей в процессах ориентированной кристаллизации [63, 66].

В конкретных условиях кристаллизации примеси могут блокировать часть активных центров, приводя к образованию монокристаллических слоев с высокой степенью ориентации.

Использование приведенных выше представлений позволило авторам работы [220] предложить следующую модель механизма кристаллизации вольфрама при водородном восстановлении его гексафторида. Предполагается, что энергия активации реакции восстановления зависит от теплоты адсорбции водорода, т. е. от активности локального центра адсорбции. Чем более высокой является активность центра, тем выше теплота адсорбции. Поэтому на малоактивных центрах вероятность реакции меньше, чем на высокоактивных, в результате чего здесь может происходить неполное восстановление гексафторида с образованием ненасыщенных фрагментов. Это должно привести к локализации выделяющихся атомов вольфрама на поверхности и резкому снижению вероятности зарождения кристаллов вольфрама. Предполагается далее, что после акта восстановления вольфрама кристаллическая активность центра восстанавливается, что ведет к усилению локализации образования зародышей.

Изложенные выше представления весьма привлекательно применять к процессам химической кристаллизации из газовой фазы, но, несомненно, это требует всесторонней экспериментальной проверки.

При объяснении текстур роста авторы работы [90] исходят из факта анизотропии скоростей роста различных граней кристаллов [11]. Текстура при этом является следствием процессов геометрического отбора, благодаря чему возможность дальнейшего роста получают лишь те кристаллы, у которых направление максимальной скорости роста совпадает с нормалью к

фронту кристаллизации, т. е. с направлением транспорта кристаллизационного материала. Изменение условий осаждения приводит к изменению соотношения скоростей роста различных граней кристалла и, следовательно, к изменению направления осей преимущественной ориентации.

Предложенный механизм позволяет понять, почему в слоях, полученных химической кристаллизацией из газовой фазы, возникает аксиальная текстура, а также объяснить зависимость ее от некоторых параметров процесса [90].

В работе [247] изложены представления о том, что на формирование текстуры решающее влияние должны оказывать внутренние напряжения, возникающие в металле в процессе осаждения. Теория напряжений позднее была развита Вайли [379]. Предполагалось, что закономерности развития текстуры аналогичны закономерностям развития текстур деформации [30]. Однако, как указал сам Вайли, остаточные напряжения в осадках, связанные с выделением водорода, совершенно недостаточны для возникновения текстуры деформации. Эта теория не нашла экспериментального подтверждения в других работах [269, 378]. В работах [111, 113] изучались внутренние напряжения в металлах, осажденных из газовой фазы, при этом не было обнаружено корреляции между направлением осей преимущественной ориентации и внутренними напряжениями. Таким образом, можно полагать, что внутренние напряжения не являются определяющими при возникновении и развитии текстуры в металлических слоях, полученных кристаллизацией из газовой фазы, и, следовательно, эта теория не может служить основой для объяснения закономерностей текстурообразования в таких материалах.

Однако наиболее обоснованной и разработанной в настоящее время является теория кристаллообразования, основанная на модели двумерных зародышей.

Высокотемпературная стабильность текстур тугоплавких металлов

Для создания поверхностей с заданными эмиссионными свойствами недостаточно получить слои с преимущественной ориентацией. Необходимо, чтобы текстуры были устойчивыми в процессе эксплуатации катодов.

В этом разделе изложены данные о влиянии высокотемпературной термовакуумной обработки на текстуру тугоплавких металлов, полученных кристаллизацией из газовой фазы.

Опубликованные сведения по устойчивости текстуры в тугоплавких металлах при высокой температуре весьма неполны. В работе [320] отмечается, что в слое вольфрама, полученном водородным восстановлением WF_6, текстура [100] сохраняется после отжига при температуре 2100° С в течение 2 *ч*, в то время

как текстура [111] при такой термообработке нестабильна. Высокая устойчивость текстуры [100] в слоях вольфрама в этих условиях (1—4 *ч*) подтверждена в работе [355].

Более полно этот вопрос исследован в работе [108], в которой изучена стабильность текстур в вольфраме, полученном термическим разложением карбонила и водородным восстановлением гексахлорида и гексафторида вольфрама. Опыты проводились в области температур 1900—2300° С в течение 5—20 *ч* при остаточном давлении газов 10^{-5} *мм рт. ст.* Текстуры в исходных образцах и образцах, прошедших термовакуумную обработку, были исследованы методом построения обратных полюсных фигур на рентгеновском дифрактометре УРС-50-ИМ. В качестве основной характеристики текстуры была выбрана плотность полюсной фигуры P, рассчитываемая [209] по формуле

$$P = I_{(hkl)}, \quad \Sigma I^{эт}_{(hkl)} / I^{эт}_{(hkl)} \Sigma I_{(hkl)}$$

(суммирование по всем отражениям).

Измерения высокотемпературной устойчивости текстур в образцах, полученных термическим разложением карбонила вольфрама, показывают, что при отжиге в области 1900—2000° С наибольшей стабильностью обладает текстура [100]. Текстура [111] при такой термообработке значительно ослабевает, и при этом появляется текстура [211], которая в процессе отжига становится отчетливее. Эти результаты относятся к образцам, имевшим до отжига слабо выраженную (~50%) текстуру [111]. Объяснить результаты термической устойчивости текстур в образцах, прошедших термовакуумную обработку при температуре 2200—2300° С, нелегко, так как интенсивно протекающие процессы диффузии материалов подложки и слоя приводят к образованию по всей толщине слоя (20—30 *мкм*) твердого раствора Mo—W. Установлено, что в образцах, полученных термическим разложением карбонила вольфрама, высокотемпературной устойчивостью обладает текстура [100]. В образцах, имевших слабо выраженную текстуру [111], наблюдается нестабильность этой текстуры и появление текстуры [211].

В табл. 5.23 приведены данные по высокотемпературной устойчивости текстур в слоях вольфрама, полученных водородным восстановлением WF_6 [110]. Эксперименты показывают, что образцы, обладавшие первоначально ярко выраженной текстурой, сохраняют в достаточной степени направление осей преимущественной ориентации и степень ее совершенства во всем исследованном интервале температуры. Очень высокой стабильностью обладают образцы, имевшие степень совершенства текстуры [111] ~98%.

Обнаруженная нестабильность текстуры [111] при отжиге в вакууме при 2100° С в течение 2 *ч*, вероятно, связана с недо-

Таблица 5.23

Плотность полюсных фигур P при различных режимах отжига образцов, полученных водородным восстановлением WF_6 для двух образцов

hkl	До отжига	1900 °С, 5 *ч*	2000 °С, 5 *ч*	2100 °С, 10 *ч*	2200 °С, 10 *ч*	2300 °С, 5 *ч*
(200)	3,70	4,65	3,22	2,54	4,39	1,98
(211)	—	3,28	2,83	3,16	0,58	2,30
(310)	—	—	0,85	0,65	2,18	1,10
(222)	—	—	—	—	0,26	—
(200)	—	—	0,43	—	1,04	1,07
(211)	—	1,29	1,36	0,73	0,44	0,48
(310)	—	—	—	—	—	0,6
(222)	32,5	24,8	30,8	29,2	22,32	20

статочной степенью совершенства этой текстуры в исходных образцах [320].

Образцы с текстурой [100] стабильны при любой температуре. Наряду с текстурой [100] в образцах обнаруживается текстура [211], несколько усиливающаяся с ростом температуры. При этом, чем меньше степень совершенства текстуры [100] в исходных образцах, тем сильнее выражена текстура [211] в процессе термообработки.

Аналогичные результаты получены и при исследовании устойчивости текстур в слоях вольфрама, полученных водородным восстановлением гексахлорида вольфрама (табл. 5.24) [110]. Текстура [100] оказалась стабильной во всем интервале температуры от 1900 до 2300° С. Текстура [111] стабильна при высокотемпературном отжиге тем больше, чем выше степень ее совершенства в исходных образцах.

Таблица 5.24

Плотность полюсных фигур P при различных режимах отжига образцов, полученных водородным восстановлением WCl_6 для двух образцов

hkl	До отжига	1900 °С, 5 *ч*	2000 °С, 5 *ч*	2200 °С, 5 *ч*	2300 °С, 5 *ч*
(200)	9,92	5,45	5,92	5,03	4,15
(211)	0,40	0,67	—	0,32	0,09
(310)	0,53	0,66	0,94	—	0,08
(222)	—	—	—	—	—
(200)	3,26	0,42	0,87	2,28	3,73
(211)	1,08	1,38	1,53	1,34	1,10
(310)	—	—	—	0,23	1,08
(222)	3,25	16,89	14,72	7,08	3,65

Таким образом, при термическом разложении карбонила и водородном восстановлении хлорида и фторида вольфрама мо-

гут быть получены слои с текстурами [100] и [111] высокой степени совершенства, обладающие хорошей стабильностью в процессе термовакуумной обработки при температуре 1900—2300° С в течение нескольких часов.

Стабильность структуры поверхности при высокотемпературной обработке в вакууме рассматривалась теоретически в работах [319, 365]. Наиболее устойчивой является структура поверхности, обладающей минимальной свободной энергией $\gamma_{(hkl)}$. У металлов с о. ц. к. решеткой имеются три основные кристаллографические плоскости с плотной упаковкой атомов, координационные числа которых максимальны, — (110), (112) и (100). В работе [319] выполнены расчеты, показывающие, что $\gamma_{(hkl)}$ имеет два острых минимума, соответствующих ориентациям [110] и [100] и минимум между [112] и [110].

Условие стабильности текстурированной поверхности может быть записано в виде

$$\frac{\gamma_{(110)}}{\cos\theta} < \gamma_{(hkl)},$$

где θ — угол между направлениями (hkl) и (110), т. е. поверхность стабильна, если энергия текстурированной поверхности меньше энергии исходной поверхности [365].

Если на поверхности существует некоторое распределение плоскостей [110], образующих с поверхностью (hkl) углы θ_i и имеющих соответственно площади f_i, условие стабильности, согласно работам [319, 365] имеет вид

$$\Sigma f_i \gamma_{(110)} / \Sigma f_i \cos\theta_i < \gamma_{(hkl)}.$$

В то время как функция $\gamma_{(hkl)}$ имеет острый минимум для ориентации [110], функция $\frac{\Sigma f_i \gamma_{(110)}}{\Sigma f_i \cos\theta_i}$ имеет пологий минимум, т. е. условие стабильности выполняется в области ориентаций, примыкающих к [110]. То же наблюдается и для плоскостей [100] (рис. 5.29).

Таким образом, результаты работ [319, 365] показывают, что стабильная поверхность образуется плоскостями {110}, если их ориентация близка к [110] и плоскостями {100}, если их ориентация близка к [100]. Для граней с другой ориентацией поверхность является сглаженной.

Адсорбция примесей уменьшает поверхностную энергию и, как видно из рис. 5.29, способствует увеличению стабильности плоскостей {110}.

Результаты работ [226, 268, 365] показывают, что стабильность поверхности в значительной мере зависит от степени вакуума, в котором проводится термообработка. Различают «чистую» зону, где степень заполнения поверхности атомами пренебрежимо мала и «грязную», где степень заполнения отлична

от нуля ($\theta > 10^{-3}$). Если поверхность в процессе роста или электрохимического травления ограняется плоскостями {111}, то существенного увеличения работы выхода не происходит [226], ибо такая поверхность в условиях чистой зоны имеет тенденцию к сглаживанию и стабильна лишь в условиях грязной зоны. В то же время, если удается получить слои с высокой степенью совершенства текстуры [110], то стабильность такой по-

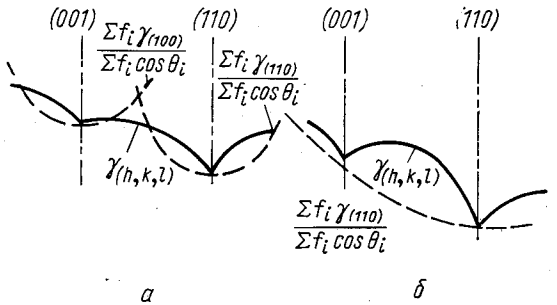


Рис. 5.29. Вид функций $\gamma_{(h\,k\,l)}$ в плоскости (010) в вакууме (*а*) и при наличии адсорбента (*б*).

верхности после полировки очень высока. Пары цезия не способствуют устойчивости поверхности при высокой температуре (2000° К), вследствие чего эмиссионные характеристики поверхностей, ограненных плоскостями {110} в результате электрохимического травления, нестабильны [370, 377].

Высокотемпературная стабильность микроструктуры

Металлографические исследования показывают, что термообработка значительно изменяет микроструктуру осажденных слоев. Однако в работах [48, 320, 372] указывается, что вольфрам, полученный осаждением из газовой фазы, устойчив к рекристаллизации. Так, микроструктура вольфрама, полученного водородным восстановлением WF_6, очень устойчива при термообработке; причем наименьший рост зерна после отжига при 2100° С в течение 2 *ч* наблюдается в слоях, которые получены осаждением при малом отношении P_{H_2}/P_{WF_6} [320].

В большинстве случаев интенсивность роста зерен при высокотемпературном отжиге увеличивается с возрастанием температуры осаждения и увеличением соотношения P_{H_2}/P_{WF_6} [320]. После отжига при температуре 2100° С в течение 2 *ч* размер зерен вольфрама, осажденного при соотношении P_{H_2}/P_{WF_6}, равном 6, и температурах 650—700° С, достигает 20—30 *мкм*. Повышение температуры осаждения приводит в результате отжига к увеличению размеров отдельных зерен до 130 *мкм*. Средний размер зерен у образцов, осажденных при

соотношении P_{H_2}/P_{WF_6}, равном 30, изменяется с ростом температуры подложки в пределах 10—130 *мкм*.

Авторы работы [108] отмечают, что в образцах с текстурой [100] при термообработке вплоть до 2300° С зерна растут медленнее, чем в образцах с текстурой [111]. Характер микроструктурных изменений, происходящих в слоях вольфрама в результате отжига, показан на рис. 5.30 на примере образцов с текстурой [111], полученных восстановлением WF_6. Такие же результаты получены при исследовании вольфрама, осажденного водородным восстановлением гексахлорида и термическим разложением карбонила вольфрама [110].

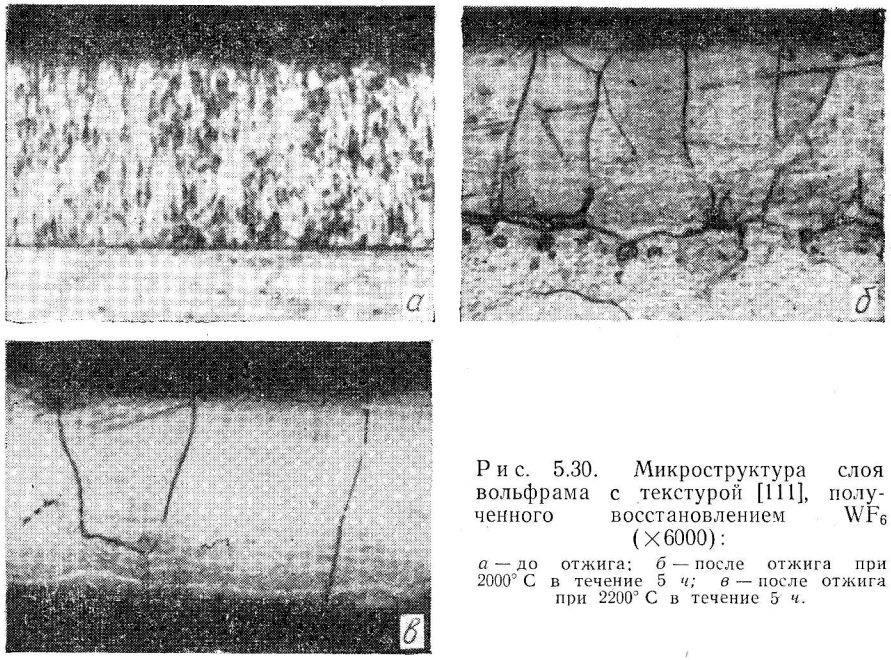


Рис. 5.30. Микроструктура слоя вольфрама с текстурой [111], полученного восстановлением WF_6 (×6000):

а — до отжига; *б* — после отжига при 2000° С в течение 5 *ч*; *в* — после отжига при 2200° С в течение 5 *ч*.

К аналогичным выводам приходят авторы работы [320]. В слоях фторидного вольфрама с текстурой [111], полученных при $P_{H_2}/P_{WF_6}=60$, ими обнаружен значительно более интенсивный рост зерен, чем в образцах с текстурой [100]. После отжига размер зерен в таких слоях достигает 250 *мкм*.

Высокая устойчивость микроструктуры вольфрама, полученного восстановлением WF_6, отмечается в работе [355]. Отжиг образцов при 1900° С в течение 100 *ч* приводит лишь к незначительному росту зерен. Полная рекристаллизация протекает после отжига при 2100° С в течение 10 *ч*.

Вольфрам, полученный восстановлением WF_6, обладает высоким сопротивлением росту зерен и стабильностью механических характеристик после термообработки вплоть до 1800° С, а при малых выдержках даже до 2500° С [265, 344]. Вольфрам, полученный восстановлением из очищенных компонентов (WF_6 и H_2), не рекристаллизуется после отжига в течение 2 *ч* при температуре 2700° С [48].

Наличие в вольфраме примесей (C, N, F) ведет к ускорению процесса рекристаллизации. Влияние примесей на рекристаллизацию осажденного вольфрама авторы работы [48] объясняют следующим образом. При малом содержании примесей в газовой фазе рост кристаллов происходит в условиях, близких к равновесным, в результате чего уровень внутренних напряжений в осажденном слое снижается. Причем, если деформация металла, обусловленная наличием примесей и неравновесностью условий кристаллообразования, ниже некоторой критической величины, рекристаллизация при отжиге не наблюдается. При наличии в реакционном объеме паров воды, азота, углекислоты или других неконтролируемых примесей возрастает степень неравновесности условий осаждения и возникающие в металле дефекты способствуют протеканию процессов рекристаллизации. Например, введение углекислого газа ускоряет процесс первичной рекристаллизации. Однако вторичная рекристаллизация в этом случае не наблюдается вплоть до 2000° С, по-видимому, вследствие влияния карбидной фазы на процесс миграции зерен [48].

Изучался процесс водородного восстановления WF_6 в псевдоожиженном слое [333]. При этом был получен вольфрам, обнаруживший высокое сопротивление рекристаллизации при повышенной температуре. Вольфрамовые гранулы подвергались термообработке в течение 1 *ч* в области температур 1000—2000° С. В результате оказалось, что отжиг при температуре 1600° С не приводит к изменениям микроструктуры гранул. После отжига при 1800° С в течение 1 *ч* протекает частичная рекристаллизация, и только при 2000° С формируется обычная крупнозернистая структура, характерная для рекристаллизованного вольфрама. Листы, полученные из этих гранул, обладают еще большим сопротивлением рекристаллизации. При этом достигаемая минимальная температура начала рекристаллизации увеличивается примерно на 700°. Весьма существенно, что обнаружена стабилизация низкотемпературных свойств вольфрамовых образцов после выдержки их при высокой температуре, указывающая на возможность применения таких металлов в изделиях, работающих при термоциклических нагрузках [333].

Возможность повышения сопротивления осажденных металлов рекристаллизации отмечена в работе [372]. При осаждении из газовой фазы в большинстве случаев существует слой не-

большой толщины, непосредственно прилегающий к подложке, состоящий из очень мелких равноосных, произвольно ориентированных зерен. Этот слой, образующийся на начальной стадии процесса осаждения в наиболее неравновесных условиях и, следовательно, наиболее насыщенный дефектами, является областью, с которой начинается рекристаллизационный рост зерен. Присутствие этого слоя обнаруживается как металлографически [372], так и с помощью дифракционных методов. Было высказано предположение о том, что различие в высокотемпературной стабильности структуры осажденных металлов связано с различием в структуре и дефектности именно этого слоя, в то время как столбчатая структура не обнаруживает тенденции к интенсивному росту зерен. Удалив электрополировкой слой толщиной 120 *мкм* произвольно ориентированных зерен с поверхности вольфрамовой трубки, Вайнберг и др. [372] смогли существенно улучшить сопротивление материала росту зерен. При этом были устранены различия в поведении различных образцов при отжиге.

Результаты других работ показывают, что сопротивление металла рекристаллизации в значительной мере зависит от метода его получения. Так, авторы работы [338] отмечают, что им не удалось подтвердить данные о высокотемпературной устойчивости структуры у металлов, полученных осаждением из газовой фазы. В частности, карбонильный вольфрам не обладал достаточным сопротивлением росту зерен.

По данным работы [370] вольфрамовые эмиттеры, полученные водородным восстановлением гексахлорида вольфрама, оказались менее стойкими к рекристаллизации, чем эмиттеры, изготовленные из металла, полученного водородным восстановлением гексафторида вольфрама, что в некоторой мере снижает преимущества эмиттеров из хлоридного вольфрама, заключающиеся в возможности получения высокоориентированных слоев с четко выраженной аксиальной текстурой [110]. В этой же работе предлагается способ получения эмиттеров, обладающих достаточным сопротивлением рекристаллизации и в то же время большой работой выхода электронов. Такой эмиттер состоит из слоя фторидного вольфрама, на который после соответствующей механической и термической обработки осаждается слой хлоридного вольфрама с текстурой [110]. Испытания показали, что в комплексных эмиттерах сочетаются положительные свойства составляющих его однокомпонентных эмиттеров, а именно: хорошее сопротивление рекристаллизации и высокие значения работы выхода электронов.

Данные исследований, выполненных в работе [110], также подтверждают различие в высокотемпературной стабильности образцов, полученных разными методами. Указывается, что наибольшей устойчивостью обладают слои фторидного вольфрама, в то время как в хлоридном и в еще большей степени в карбонильном вольфраме, обнаруживается существенный рост зерен при умеренной температуре.

Причины различия микроструктуры при отжиге металлов, полученных разными методами, и влияния газообразных примесей на сопротивление рекристаллизации фторидного вольфрама одни и те же [48]. Неравновесность процесса кристаллизации неодинакова при разных методах осаждения из газовой фазы, что обусловливается как термодинамическими свойствами металлсодержащих соединений, так и различием в условиях осаждения (температуры кристаллизации, парциального давления, скорости потоков и т. д.). В результате этого металлы, полученные разными методами, имеют различный уровень внутренних напряжений. Проведенные в работе [94] исследования внутренних напряжений показывают, что наименьшими напряжениями при одинаковой температуре осаждения обладают слои фторидного вольфрама, максимальными — карбонильного вольфрама, что свидетельствует о большей равновесности процесса кристаллизации вольфрама при водородном восстановлении его гексафторида.

Возможно, что неодинаковая структурная стабильность металлов, полученных разными методами кристаллизации из газовой фазы, связана также с различным содержанием примесей. Примеры влияния тугоплавких карбидных, окисных, нитридных и других фаз на рост зерен фторидного вольфрама приведены в работе [48]. Увеличение примесей внедрения, образующих такие фазы, способствует блокированию границ зерен и, следовательно, торможению процессов роста зерен при высокой температуре. С другой стороны, увеличение количества примесей ведет к увеличению внутренних напряжений в осажденном металле, что благоприятствует ускорению процессов рекристаллизации. Суммарный результат будет зависеть от того, какой из двух механизмов окажется эффективнее.

Несколько иначе влияют на процесс роста зерен примеси внедрения, которые не образуют тугоплавких фаз, а существуют в металле в свободном состоянии (F, Cl) при температуре выше 2000° С. В работе [276] изучали влияние примесей фтора на рост зерен вольфрама, полученного водородным восстановлением его гексафторида. Авторами получен результат, отличный от данных работы [48], а именно: более чистый вольфрам, содержащий меньшее количество примесей фтора, обнаруживает большую скорость роста зерен при температуре выше 2000° С вплоть до 1000 *ч* отжига. Рентгенографическими и электронно-микроскопическими исследованиями другие фазы в нем не были обнаружены. В то же время образцы чистого вольфрама имели меньшую плотность ямок травления, что свидетельствует о меньшей величине внутренних напряжений. И несмотря на это вольфрам с более высоким содержанием фтора имеет меньшую скорость роста зерен.

Высокую стабильность микроструктуры при этом объясняют тем [276], что в вольфраме с большим содержанием фтора в процессе высокотемпературной обработки образуется значительное количество пор, блокирующих границы зерен. Такая пористость наблюдалась экспериментально [276] в образцах с большим содержанием фтора, причем количество пор увеличивалось с повышением содержания фтора. Вероятно, этот механизм стабилизации микроструктуры действует лишь при определенных условиях высокой температурной обработки, когда коалесценция пор еще несущественна.

Необходимо учитывать, что в большинстве случаев осаждение тугоплавких металлов при термическом разложении карбонилов и водородном восстановлении хлоридов производится при температуре выше температуры порога рекристаллизации, в результате чего в таких металлах первичная рекристаллизация протекает непосредственно в процессе осаждения. Поэтому собирательная рекристаллизация существенно облегчена, и рост зерен в этих металлах протекает быстрее, чем во фторидном вольфраме, полученном при температуре первичной рекристаллизации.

ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Число публикаций, посвященных изучению эмиссионных свойств металлов, полученных методами кристаллизации из газовой фазы, невелико. Перспективность работ в данном направлении стала очевидной после того, как было установлено, что эти методы могут быть успешно использованы для изготовления однородных эмиттирующих поверхностей с высокими значениями работы выхода электронов.

Впервые Хаберману [293] термическим разложением $MoCl_5$ и водородным восстановлением MoF_6 удалось получить катоды для термоэмиссионных преобразователей, и несмотря на то, что автор не смог достичь хорошей воспроизводимости результатов, изучение работы выхода полученных катодов показало, что на их поверхности существуют области с высокой равномерностью эмиссии. К такому же выводу пришли Вайссман и Кинтер [371] при исследовании работы выхода вольфрамовых катодов, полученных кристаллизацией из газовой фазы.

Дальнейшие исследования в этом направлении были проведены в работе [320], в которой изучались эмиссионные характеристики катодов из фторидного вольфрама. Эмиссия катодов, имевших площадь 30 $см^2$, была однородной. Однородную электронную эмиссию с поверхности вольфрама, полученного водородным восстановлением гексафторида и гексахлорида, а также у рения, полученного термическим разложением его трихлорида, отмечает Шрофф [356]. Большинство изготовленных фторидных вольфрамовых эмиттеров имели текстуру [100]. Многие исследователи [295, 296, 236, 355] оценивают величину работы выхода таких эмиттеров в 4,5—4,7 *эв*, т. е. близко к работе выхода плоскости (200) монокристалла вольфрама.

Результаты исследования эмиссионных свойств вольфрамовых катодов, полученных водородным восстановлением WF_6, опубликованы в работе [370]. По этим данным работа выхода

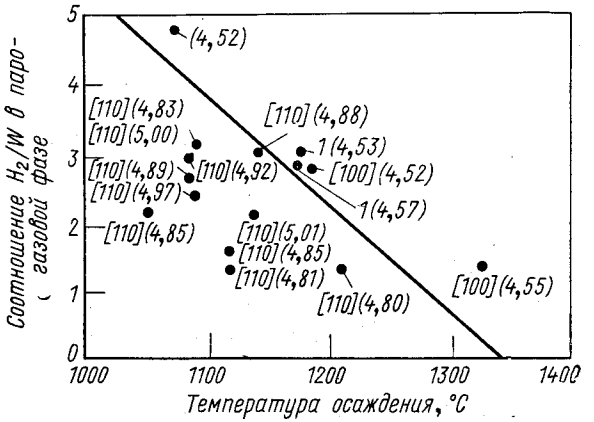


Рис. 5.31. Преимущественная ориентация и работа выхода электронов в вакууме в зависимости от условий осаждения. Данные в скабках представляют тип преимущественной текстуры зерен и работу выхода электронов в вакууме:
(*1* — нетекстурированный образец).

вольфрамовых эмиттеров, отожженных в вакууме в течение 100—200 *ч* при температуре 2073° К, имеет значение 4,5—4 *эв*. Установлено также, что степень совершенства текстуры [100] не оказывает существенного влияния на величину работы выхода. В циклических преобразователях у эмиттеров из хлоридного вольфрама с четко выраженной текстурой [110] устойчивая работа выхода равна 4,8 *эв*, в плоских преобразователях такие же эмиттеры имеют работу выхода, равную 4,9—5,0 *эв* [369, 370].

Обстоятельные исследования различных типов эмиттеров выполнены в работах [208, 292, 369], которые показали, что работа выхода электронов у катодов из хлоридного вольфрама определяется условиями осаждения вольфрама (рис. 5.31). В зависимости от степени совершенства текстуры [110] авторами получены катоды, имеющие $\varphi = 4{,}7—5{,}0$ *эв*, т. е. существенно выше, чем у катодов из фторидного вольфрама. Установлено [296], что образцы, обладавшие работой выхода $\varphi < 5$ *эв*, имели $\sim 90\%$ кристаллов с углом разориентировки не более 7°

(угол отклонения оси [110] от нормали к поверхности), в то время как у образцов с работой выхода $\varphi < 4{,}9$ *эв* угол разориентировки равен 11°. Следовательно, степень совершенства текстуры [110] оказывает значительное влияние на величину работы выхода эмиттирующей поверхности и при разориентировке текстуры [110] менее 2—3° можно ожидать, что работа выхода таких эмиттеров будет близка к значению $\varphi_{(110)}$ монокристалла вольфрама. Однако однородность эмиссионных характеристик у хлоридного вольфрама [370] несколько хуже, чем у вольфрама, полученного фторидным методом.

Вполне вероятно, что однородность эмиссии фторидного вольфрама определяется более высокой стабильностью его микроструктуры и, следовательно, значительно меньшими размерами зерен при 1800° С, чем у хлоридного вольфрама [370]. Учитывая, что высокотемпературная стабильность микроструктуры хлоридного вольфрама ниже, чем у фторидного в процессе длительной эксплуатации (десятки тысяч часов при высокой температуре), требуется дальнейшая экспериментальная проверка эмиттеров из металла, полученного обоими методами.

Хадсон и Янг [370] разработали комплексные эмиттеры, имеющие не только стабильную микроструктуру при высокой температуре, но и высокую работу выхода $\varphi \approx 5$ *эв*. Наилучшими условиями получения таких катодов авторы считают механическую полировку слоя фторидного вольфрама 1 *мкм* алмазной пудрой, очистку поверхности отжигом в водороде при температуре 1300° К в течение 1 *ч* и последующее осаждение слоя хлоридного вольфрама в оптимальных условиях для получения наиболее совершенной текстуры [110]. Длительные испытания таких комплексных вольфрамовых эмиттеров [289] в цезиевом цилиндрическом преобразователе показали несомненное преимущество их по механическим свойствам, эмиссионным характеристикам и стабильности.

Были попытки увеличить работу выхода различной обработкой поверхности катода: химическим и электрохимическим травлением и соответствующей термообработкой. Так как при травлении вольфрама на поверхности появляются плотноупакованные плоскости [110], можно получить увеличение работы выхода, если только стабильность этой структуры при рабочей температуре эмиттера будет высокая.

В работе [236] произведена оценка увеличения работы выхода в результате травления поверхности и последующей термообработки катодов. Все исследуемые образцы полировались 15 *мкм* алмазной пастой, а затем отжигались при 1500° С. Полировка производилась в 2%-ном водном растворе NaOH при комнатной температуре и напряжении 15—17 *в*, а травление — в 10%-ном растворе NaOH при напряжении 1 *в*. Далее образцы подвергались термообработке в вакууме $2 \cdot 10^{-9}$ *мм рт. ст.* при температуре 2000—2500° С. Электронномикроскопический

анализ вольфрамовых поверхностей показал, что при травлении возникает большое число участков, ориентированных в направлении [110]. Результаты этих исследований приведены в табл. 5.25.

Таким образом, хотя химическое травление и приводит к некоторому увеличению работы выхода, эффект практически нивелируется в результате последующей термообработки, ведущей к сглаживанию поверхности. При травлении выявляются большие и малые элементы структуры, причем их соотношение различно на различных поверхностях [236]. В процессе термообработки малые элементы сглаживаются быстрее, поэтому поверхность, содержащая такие структурные элементы, будет иметь относительно стабильную работу выхода. Процесс сглаживания можно учесть, введя некоторую функцию $f = t\exp[-Q/(RT)]$, где t — время; Q — энергия активации процесса; T — температура. Тогда функции $\varphi = F\{\log[t\exp(-Q/RT)]\}$ могут оказаться полезными для практических целей предсказания времени жизни эмиттеров и др. Однако целесообразность применения этой функции для характеристики результатов термообработки пока не доказана.

Таблица 5.25

Влияние обработки поверхности на работу выхода кристаллов вольфрама

Материал	Работа выхода, *эв*		
	полировка	травление	термообработка
W (111) . . .	4,48	4,85	4,50
W (100) . . .	4,54	4,80	5,42
W поликристаллический . .	4,57	4,75	4,59
W из газовой фазы	4,50	4,68	4,59

В работах [369, 370] были изучены три типа обработки поверхности вольфрамовых эмиттеров, полученных вдородным восстановлением его гексафторида и гексахлорида: 1) термическое травление в вакууме 10^{-7}—10^{-8} *мм рт. ст.* при температуре 2073—2673° К в течение 6 *ч*; 2) химическое травление в растворе: 100 частей $K_3Fe(CN)_6$ + 5 частей NaOH + 95 частей H_2O; 3) электрохимическое травление в 10%-ном водном растворе NaOH при различной плотности тока ρ. Результаты представлены в табл. 5.26. Из приведенных данных следует, что термическая обработка не влияет на работы выхода эмиттеров.

Химическое и электрохимическое травление фторидных вольфрамовых эмиттеров, имеющих текстуру [100], увеличивает влияние термической обработки поверхности на работу фторидных вольфрамовых эмиттеров на несколько десятых электрон-вольта, однако последующая термообработка при температуре 2673° К полностью устраняет этот эффект (см. табл. 5.26). Хлоридные вольфрамовые эмиттеры с текстурой [110], подвергнутые химической и электрохимической обработке, имеют более низкую работу выхода, чем до обработки. Последующая термообработка может как несколько увеличить,

Таблица 5.26

Влияние обработки поверхности на работу выхода фторидных и хлоридных вольфрамовых эмиттеров

Работа выхода исходного образца, *эв*	Вид травления	Работа выхода после травления, *эв*	Параметры последующей термообработки	Работа выхода после термообработки, *эв*
Фторидные вольфрамовые эмиттеры				
4,58	Термическое	4,52	2073°К, 600 *ч*	4,52
4,50	Электрохимическое в течение 30 *мин*, ρ = = 61 *ма/см²*	4,72	Несколько часов при 2053—2673°К	4,50
4,52	Электрохимическое в течение 10 *мин*, ρ = = 183 *ма/см²*	4,64	2073°К, 196 *ч*	4,58
4,51	Электрохимическое в течение 30 *мин*, ρ = = 61 *ма/см²*	4,73	2073°К, 196 *ч*	4,59
4,52	Химическое в течение 2 *ч*	4,67	6 *ч* при 2273 — 2673 °К через 200°	4,54
4,50	То же	4,76	2073 °К, 1000 *ч*	4,62
Хлоридные вольфрамовые эмиттеры				
5,01	Термическое	5,01	2073°К, 1040 *ч*	5,01
5,05	Электрохимическое в течение 30 *мин*, ρ = = 51 *ма/см²*	4,89	2173°К, 8 *ч* 2273°К, 16 *ч* 2473°К, 16 *ч* 2673°К, 9 *ч*	4,85
4,93	Химическое в течение 15 *мин*	4,85	2673°К, 7 *ч*	4,94

так и уменьшить работу выхода (см. табл. 5.26). Таким образом, результаты, полученные различными исследователями, показывают, что химическая и электрохимическая обработка поверхности эмиттеров не является эффективным средством увеличения работы выхода при рабочей температуре преобразователя выше 1800° С. Чтобы выяснить, приведет ли такая обработка к положительному результату при температуре ниже 1800° С, необходимы дальнейшие исследования. Наилучшим способом для стабилизации катодных поверхностей, работающих при 1800° С, и воспроизводимости эмиссионных характеристик (370) является термообработка в вакууме при 2400° С.

Дальнейшее развитие работ по улучшению эмиссионных характеристик катода, вероятно, должно происходить в направлении изучения условий осаждения, при которых получаются поверхности WF_5 и WCl_5 с текстурой [110] высокой степени совершенства.

Глава 6

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ КАРБОНИЛОВ И ПРИ ВОДОРОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

На возможность получения молибден-вольфрамовых сплавов методом осаждения из газовой фазы указывал еще Лендер в 1947 г. [304]. Он получал сплавы Mo—W путем совместного осаждения молибдена и вольфрама из карбонилов этих металлов. Подача паров карбонилов осуществлялась из одного испарителя, в который помещалась смесь карбонилов. Лендер получил сплав молибдена с 18—19 ат. % W. По его данным, сплав имел очень низкое содержание углерода, но твердость его была гораздо выше, чем у чистого молибдена, полученного таким же методом. В работе [109] исследовалось получение сплавов тугоплавких металлов путем совместного водородного восстановления их хлоридов. Этим способом были получены сплавы Mo—W, Mo—Nb, W—Nb. Описание установок для получения сплавов приведено в гл. 3. Хлориды металлов предварительно очищали от примесей двойной дистилляцией в вакууме. Очистка водорода производилась пропусканием его вначале над поверхностью нагретой медной стружки, а затем через ловушку с жидким азотом. Схемы очистки водорода рассмотрены также в гл. 3. Осаждение сплавов проводили на молибденовую подложку, нагреваемую прямым пропусканием электрического тока до температуры 800—1500° С и при давлении 10—20 *мм рт. ст.* в системе. Температура испарителей хлоридов молибдена, вольфрама и ниобия изменялась от 130 до 200° С.

Были исследованы зависимости скорости осаждения и концентрации сплавов, их плотности, микротвердости и характера поверхности от различных параметров (температуры, давления пара и т. д.).

Установлено, что на скорость роста слоев сплавов значительное влияние оказывает температура подложки. На кривой температурной зависимости скорости осаждения (рис. 6.1) существует максимум, положение которого различно для разных сплавов. Так, например, у сплавов Mo—W максимальная скорость осаждения 1,2 *мкм/мин* наблюдается при 1100° С, у сплавов Mo—Nb — 2,25 *мкм/мин* при 1200° С, у сплавов W—Nb — 2,5 *мкм/мин* при 1300° С. Дальнейшее увеличение температуры поверхности осаждения приводит к уменьшению скорости роста

осадка вследствие развития гомогенной реакции (см. гл. 4 и 5).

Изменение в определенных пределах соотношения парциальных давлений соединений компонентов сплава при постоянном общем давлении практически не отражается на скорости роста слоя сплава.

Исследования показывают, что однофазные сплавы образуются во всем интервале температур от 800 до 1500° С. Состав сплава является однородным по толщине осаждаемого слоя,

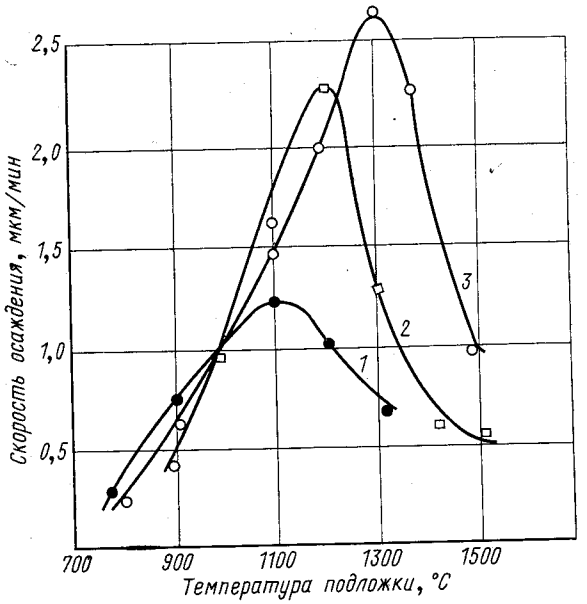


Рис. 6.1. Температурная зависимость скорости осаждения сплавов:
1 — Mo—50% W; *2* — Mo—75% Nb; *3* — W—75 вес.% Nb.

это подтверждает совпадение данных химического, рентгеноструктурного и локального спектрального анализов. На состав сплавов температура подложки влияет слабо. В сплавах Mo—W это влияние вообще не наблюдается, а состав сплавов Mo—Nb и W—Nb зависит от температуры подложки в том случае, если она ниже 800° С или выше 1400° С.

Основное влияние на состав сплавов оказывает соотношение парциальных давлений хлоридов металлов.

Исследования зависимости состава сплавов Mo—W, Mo—Nb и W—Nb от соотношения концентраций хлоридов металлов (при температуре подложки 1100° С) показали возможность получения этих сплавов любого состава путем изменения температуры испарителя хлоридов.

Так, например, при температуре подложки 1100° С сплав Mo — 18 вес. % Nb был получен при температуре испарителя хлорида молибдена 190° С и температуре испарителя хлорида ниобия 140° С; сплав Mo — 30 вес. % Nb образуется при температуре испарителя хлорида молибдена 185° С и температуре испарителя хлорида ниобия 155° С; сплав Mo — 68 вес. % Nb получен при одинаковой температуре испарителей (170° С) хлорида молибдена и ниобия. Изменяя температуру испарителей, можно получить сплав заданного состава. Можно осуществить непрерывное изменение состава сплава от точки к точке, что особенно важно при образовании промежуточных слоев между основой и покрытием из чистых металлов. Сплавы тугоплавких металлов, полученные из газовой фазы, относительно пластичны. Микротвердость сплавов Mo—W изменяется в зависимости от условий их получения и концентрации в пределах 200—400 *кгс/мм²*, у сплавов Mo—Nb микротвердость равна 240—500 *кгс/мм²*, у сплавов W—Nb она составляет 400—600 *кгс/мм²*.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВОДОРОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ WF_6 И ReF_6

Одним из первых сообщений по исследованию получения вольфрам-рениевых сплавов при водородном восстановлении их фторидов является работа [288]. Авторам не удалось получить гомогенные сплавы W—Re вследствие различия оптимальных условий осаждения рения и вольфрама.

Федерер и Лейттен [273] исследовали процесс получения вольфрам-рениевых сплавов при совместном водородном восстановлении гексафторидов рения и вольфрама на внутренней поверхности медной трубки при общем давлении в системе 10 *мм рт. ст.*, отношении содержания $H_2/(WF_6+ReF_6)$, равном 20, и температуре подложки 450—700° С. Авторами установлено, что ReF_6 восстанавливается значительно быстрее, чем WF_6, в результате чего получаются осадки неоднородного состава с большим содержанием рения у входа потока газовой смеси в трубку и уменьшающимся содержанием рения по мере удаления от входа. Были получены сплавы с содержанием рения до 46 вес. %. Для повышения однородности сплава по всей поверхности осаждения авторы использовали поток аргона в смеси с водородом и металлсодержащими соединениями, что дало положительный результат.

Распределение содержания рения в сплаве по длине трубки показано в табл. 6.1. Большое содержание рения в сплаве в начале реакционной зоны при температуре осаждения 500° С свидетельствует о том, что ReF_6 восстанавливается при этой температуре быстрее, чем WF_6.

Таблица 6.1

Распределение содержания Re в сплаве W—Re по длине трубки

Температура осаждения, °С	Расстояние от входа потока, *см*	Содержание рения, вес. %	Примеси, 10^{-4} вес. %			
			C	H_2	O_2	N_2
500	2,5	46	120	11	79	9
	8	29	20	8	34	5
	13	17	<20	2	9	5
	18	10	<20	2	9	5
	23	6	<20	2	6	5
	28	4	<20	2	15	5
600	3,8	37	<20	3	200	5
	8,9	15	<20	3	30	5
	14	5	<20	2	5	5
	19	2	30	1	5	5
	24	1	<20	1	5	5
500	6,4	32	<20	6	34	18
	11	19	<20	3	55	6
	17	10	<20	1	14	5
	22	5	<20	1	8	5
	27	3	<20	4	4	5

Скорость осаждения вольфрам-рениевых сплавов меняется по длине трубки и характер этого изменения отличается от того, который наблюдается при осаждении чистого вольфрама. Присутствие аргона уменьшает скорость осаждения. Отмечается также тенденция к снижению содержания примесей с уменьшением содержания рения в сплавах (см. табл. 6.1) [273]. Осадки, содержащие более 25 вес. % Re, имеют повышенное содержание кислорода, что является результатом взаимодействия сплава с азотной кислотой во время растворения в ней медной подложки.

Структура осадков столбчатая, типичная для металлов, полученных кристаллизацией из газовой фазы. Рентгенографические исследования показали, что в осадках имеются две фазы: при низком содержании рения в сплаве реализуется α-вольфрам, при больших содержаниях — β-вольфрам. Параметры решетки α-вольфрама приближаются к таковым для чистого вольфрама $a=3{,}1648$ Å, что свидетельствует о том, что эта фаза является просто твердым раствором рения в вольфраме; β-вольфрам представляет собой фазу, решетка которой построена по типу замещения атомов вольфрама в некоторых кристаллографических плоскостях атомами рения [273].

Первое сообщение об этой фазе появилось в работе [322]. Увеличение твердости сплавов с увеличением содержания рения в них связывают с деформацией решетки вследствие замещения части атомов W на атомы Re.

В работе [266] описано получение сплавов W—Re на внутренней поверхности медных труб при атмосферном давлении. Температура подложки изменялась от 250 до 550° С. Наиболее высокая скорость осаждения была получена при температуре подложки 225—250° С. Осадки наибольшей толщины получены на входной части трубки. Авторам не удалось получить плотные компактные покрытия — слои были рыхлые и пористые. Поэтому измерения плотности, твердости и других физических свойств осадков не проводились.

В исследовании также [273], показано, что сплав W—Re получается неоднородным по длине трубы. У входа потока сплав обогащен рением. С увеличением расстояния от входа потока содержание Re в осадке уменьшается. Это объясняется тем, что фторид рения легче восстанавливается, чем WF_6. При температуре подложки 350° С и ниже сплав получается не в виде гомогенного твердого раствора, а в виде гетерогенного осадка, где в матрице из рения наблюдаются включения вольфрама. Твердый раствор присутствует здесь только вдоль линии раздела границ зерен вольфрама и рения.

Изменение температуры подложки, а также улучшение перемешивания фторидов рения и вольфрама с водородом на содержание рения в сплаве влияет незначительно. Подача относительно холодной газовой смеси на горячую подложку к улучшению однородности осадка не приводит.

Авторы работы [290] считают, что многие исследователи не получали плотных осадков вольфрам-рениевых сплавов при атмосферном давлении вследствие протекания в этих условиях гомогенной реакции. Снижение общего давления в реакционной камере до 100 *мм рт. ст.*, которое они осуществили в экспериментах, предотвратило реакцию в газовой фазе и способствовало повышению плотности осадка. Исследования показывают, что микроструктура осадка и скорость осаждения сплава чувствительны к основным параметрам процесса.

В работе [290] исследовано влияние давления, температуры, состава газовой смеси (WF_6+ReF_6) и скорости потока на скорость осаждения, состав сплава и его микроструктуру при осаждении на внешней поверхности образца. Влияние общего давления в реакционной камере на состав вольфрам-рениевого сплава было исследовано при температурах 1000, 900, 800, 700 и 600° С и скоростях потоков для водорода 500 *см³/мин*, для WF_6 60 *см³/мин* и для ReF_6 10 *см³/мин*, при изменении общего давления от 5 до 80 *мм рт. ст.* Показано, что с уменьшением давления и температуры содержание рения в сплаве увеличивается. При понижении температуры подложки и давления снижается скорость осаждения и увеличивается плотность осадка. При заданных давлении и температуре скорость роста

слоя возрастает с увеличением скорости потока металлсодержащих соединений (WF_6+ReF_6).

При изменении мольного отношения $H_2/(WF_6+ReF_6)$ максимальная скорость роста осадка в интервале температур

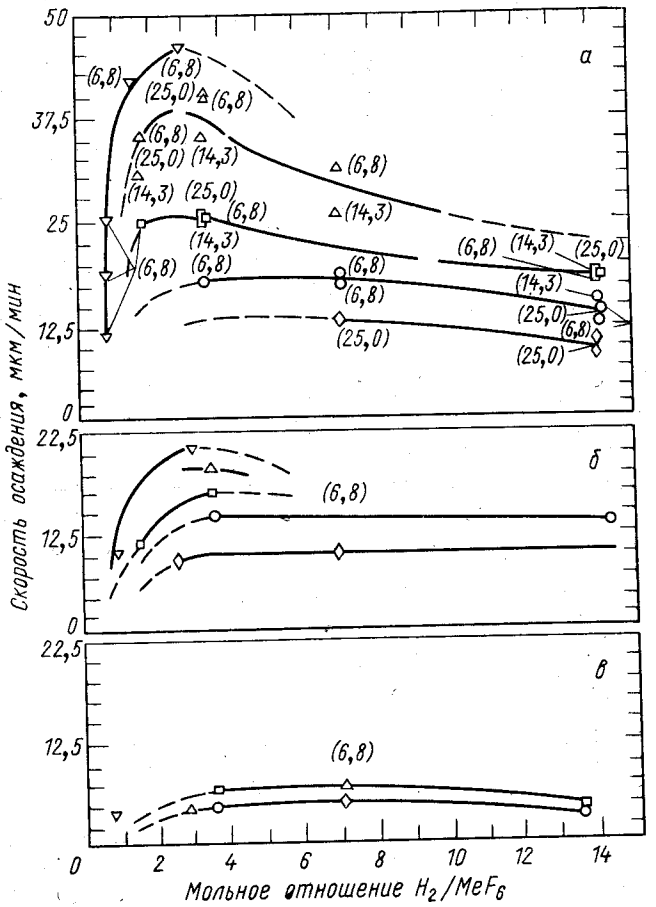


Рис. 6.2. Влияние состава газовой фазы, скорости потока $MeF_6(WF_6+ReF_6)$ и температуры подложки на скорость осаждения сплавов W—Re [290]. Общее давление в системе 10 *мм рт. ст.*; температура подложки 1000 (*а*), 800 (*б*) и 600° С (*в*).

Числа в скобках—содержание ReF_6 (ат. %) в MeF_6 (WF_6+ReF_6). Скорости потока MeF_6 (WF_6+ReF_6), *см³/мин*: ▽ — 538; △ — 280; □ — 140; ○ — 70; ◇ — 35.

600—1000° С и при давлении в камере 10 *мм рт. ст.* наблюдается тогда, когда отношение близко к стехиометрическому. Если мольное отношение увеличить, то скорость осаждения уменьшится при высокой температуре подложки и мало изменится при низкой температуре и малых потоках металлсодержащих соединений (рис. 6.2). Объясняется это тем, что при высокой температуре, как следует из теоретических представлений, определяющим скорость процессом является доставка металлсодержащего материала к поверхности подложки и адсорбция.

Зависимость максимума скорости роста осадка от скорости потока металлсодержащего соединения при содержании гексафторида рения 6,8% исследована в работе [290] в области температур 500—1000° С. Установлено, что скорость роста резко увеличивается при высокой температуре.

Увеличение скорости потока выше 100 *см³/мин* при температурах 500—600° С не влияет на скорость роста слоя. При температурах 800—1000° С скорость осаждения сплава увеличивается с увеличением скорости потока. Авторы не получили при высокой температуре асимптотическую зависимость скорости роста осадка от скорости потока вследствие того, что применявшиеся ими откачивающее устройство обладало ограниченной производительностью. С увеличением температуры скорость возрастает, однако состав сплава изменяется вследствие уменьшения содержания рения, как об этом упоминалось ранее. Если скорость осаждения сплава представить как сумму двух независимых скоростей осаждения чистого рения и вольфрама, то видно, что изменение температуры влияет только на интенсивность осаждения вольфрама и практически не влияет на скорость осаждения рения (рис. 6.3). Авторы считают, что коэффициент конденсации молекул ReF_6 очень высок и восстановление его происходит практически мгновенно. Поэтому скорость осаждения рения ограничивается доставкой ReF_6 к реакционной поверхности.

Максимальная скорость роста слоя сплава при совместном осаждении вольфрама и рения значительно выше, чем скорость осаждения чистого вольфрама в этих условиях. Присутствие рения ускоряет осаждение вольфрама.

В работе [275] сообщается, что при получении вольфрам-рениевых сплавов из фторидов этих металлов была обнаружена новая фаза, близкая по составу к W_3Re. Эта фаза возникает в сплавах, богатых вольфрамом, и в отличие от твердого раствора рения в вольфраме в области, богатой вольфрамом (β-фаза), обозначается как А-15. Эта фаза имеет такую же структуру, как W_3O, и параметр решетки от 4,9817 до 5,0196 Å. Микротвердость ее значительно выше, чем β-фазы. При комнатной температуре сплавы W—Re, содержащие главным образом фазу А-15, были значительно более хрупкими, чем твердый раствор. Эта фаза является преобладающей в сплавах, содержащих 15 и 26% Re, и единственной для сплавов W — 37% Re [272, 273]. Фаза А-15 не обнаруживалась в сплавах, полученных методами порошковой металлургии и дуговой плавки.

Авторами работы [275] было показано, что фаза А-15 является метастабильной и при любой температуре выше 1300° С эта фаза превращается в β или β+σ. При отжиге β- и σ-фаз образование фазы А-15 никогда не наблюдалось. Фаза А-15 хрупкая, поэтому наличие ее в сплавах может ограничить их

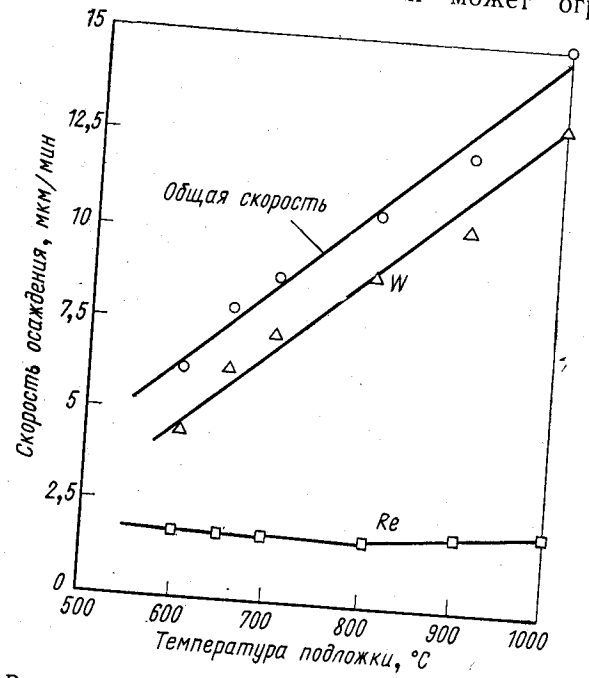


Рис. 6.3. Влияние температуры подложки на скорость осаждения W, Re и сплава W—Re [290]. Общее давление в системе 10 *мм рт. ст.*, скорость потока водорода 1000 *см³/мин*, общий поток WF_6+ReF_6 70 *см³/мин*, содержание ReF_6 в нем 14,36%.

применение без предварительной термической обработки. В работе [314] отмечается, что совместным водородным восстановлением фторидов соответствующих металлов могут быть получены сплавы технеция с вольфрамом. Путем водородного восстановления MoF_6 и WF_6 получают эпитаксиальные слои сплавов Mo—W (см. гл. 4).

ПОЛУЧЕНИЕ ТАНТАЛ-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Несмотря на то что у тантала и алюминия атомные радиусы значительно различаются, методом осаждения из газовой среды можно получать и их сплавы.

Тантал-алюминиевые сплавы получают совместным осаждением двух металлсодержащих соединений: метилциклопентадиентилтанталтетракарбонила и триизобутила алюминия [336]. Для выбора оптимальных температурных условий вначале был исследован процесс получения чистого тантала из метилциклопентадиенилтанталкарбонила и чистого алюминия из триизобутила алюминия. Оптимальная температура получения тантала оказалась равной 500—600° С.

Получение чистого алюминия из триизобутила алюминия проводилось при температуре 500° С с использованием водорода в качестве газа-носителя при общем давлении в системе 0,2 *мм рт. ст.* После проведения исследований по осаждению чистого тантала и алюминия производилось осаждение двух металлов одновременно. Результаты этих опытов представлены в табл. 6.2. Приведенный в таблице химический состав пред-

Таблица 6.2

Условия получения сплавов Ta—Al

Температура подложки, °С	Время осаждения, *мин*	Давление в реакционной камере, *мм рт. ст.*	Скорость потока металлорганического соединения, *мг/мин*		Масса осадка, *мг*	Анализ осадка, мол. %			
			Al	Ta		Al_3Ta	Al (свободный)	Al_4C_3	не установлено
500[1]	105	0,2	9,5	2,7	7,4	—	5	50	~40
450[1]	45	0,2	22,2	4,0	3,3	5	25	0	
475[1]	60	0,2	23,3	4,2	8,2	80	5	5	
475[2]	45	0,4	33,3	6,2	12,0	90	0	0	~ 5
475[3]	45	0,4	28,9	5,8	18,5	80	5	5	
500[3]	50	0,4	28,0	4,8	18,0	80	5	5	
500[1]	50	0,4	26,0	5,4	14,5	90	0	0	~ 5
500[1]	60	0,4	25,0	4,7	9,9	5	0	5	~50
550[3]	50	0,4	28,0	5,6	22,3	80	5	5	~ 5
600[3]	45	0,4	24,4	4,4	35,3	90	0	5	5
450[3]	45	0,4	17,8	4,2	1,0	5	25	0	~50

[1] Первым осаждался Ta;
[2] Первым осаждался Al;
[3] Ta и Al осаждались одновременно.

ставляет собой средние значения. Оптимальная температура получения сплава тантала с алюминием равна 457—600° С. В качестве подложки использовались диски из электролитической меди диаметром 22,4 *мм* и толщиной 0,8 *мм*.

Исследования показали принципиальную возможность получения тантал-алюминиевых сплавов. В первых же опытах удалось получить в осадках до 90% Al_3Ta.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТРОЙНЫХ ВОЛЬФРАМ-МОЛИБДЕН-РЕНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Методом кристаллизации из газовой фазы в настоящее время получают и тройные сплавы из тугоплавких металлов. Этому вопросу посвящено пока лишь несколько работ, но они уже показывают перспективность метода и возможность его применения для получения покрытий или изделий из этих сплавов.

Одним из первых было исследовано получение W—Mo—Re сплавов путем совместного водородного восстановления фторидов этих металлов [270].

Разработка методики приготовления вольфрам-молибден-рениевых сплавов химической кристаллизацией из газовой фазы для покрытий металлокерамических топливных элементов и создания конструкций труднообрабатываемого профиля была проведена в Лос-Аламосской лаборатории. В результате исследований были получены сплавы вольфрама с содержанием молибдена от 15 до 20 вес. % и рения с содержанием от 1 до 25 вес. %. Практический интерес представляют сплавы с малым содержанием рения в связи с высокой стоимостью этого металла. Исследования проводились на установке, аналогичной установкам для получения тугоплавких металлов или их двойных сплавов (см. гл. 3).

Камера для осаждения состояла из вертикальной кварцевой трубы с резиновыми уплотнениями на обоих концах. Нагрев образца осуществлялся ВЧ-генератором мощностью 5 *квт*, работающим в частоте 450 *кгц*. Образцы во время покрытия вращались со скоростью 12 *об/мин*. Давление водорода и фторидов перед поступлением в смеситель задавалось путем раздельного термостатирования испарителей. После смешения реагентов поток поступал в реакционную камеру. Мольное отношение потока водорода к потоку общей смеси фторидов в экспериментах было равно 10, скорость потока газов составляла 440 *см³/мин*. Влияние температуры исследовалось в интервале 600—800° С.

В табл. 6.3 приведены параметры процесса осаждения и средний состав однородных сплавов для подачи парогазовой смеси с верхнего конца трубки и при подаче смеси снизу вверх. Разброс химического состава для этих случаев в среднем составляет 2 вес. %. Однородность состава образцов сильно зависит от водородно-фторидного отношения, с увеличением которого однородность сплавов возрастает. К такому же результату приводит и увеличение температуры осаждения. Эффективность осаждения каждого металла определялась по результатам химического анализа и исходя из общего потока парогазовой смеси.

Построить зависимость эффективности осаждения при температуре 400—600° С и высоком давлении (100—200 *мм рт. ст.*)

Таблица 6.3

Типичный состав сплавов, полученных осаждением в различных условиях

Способ подачи газовой смеси	Температура подложки, °С	Общее давление, *мм рт. ст.*	Газовый поток, *см³/мин*				Состав газовой смеси без водорода, об. %			Состав сплава, вес. %		
			H_2	WF_6	MoF_6	ReF_6	WF_6	MoF_6	ReF_6	W	Mo	Re
В	800	10	340	20	10	6	56	28	17	5864	16,8	24,8
Н										59,1	15,8	25,1
В	800	10	360	15	15	4	44	44	12	46,2	30,3	23,6
Н										43,8	33,8	22,4
В	700	10	150	18	10	2	60	33	7	64,9	24,9	10,3
Н										71,8	20,8	7,4
В	700	10	300	18	10	2	60	33	7	65,2	24,3	10,5
Н										64,9	24,9	10,2
В	700	10	600	18	10	2	60	33	7	62,1	25,9	12,0
Н										64,8	24,2	10,9
В	600	100	400	24	15	0,5	61	38	1	78,1	20,7	1,2
Н										80,2	19,0	0,8
В	650	70	400	24	15	0,5	61	38	1	68,8	28,5	2,6
Н										70,9	26,1	2,9

Примечания: В—подача парогазовой смеси с верхнего конца трубки, Н—с нижнего.

не удалось вследствие большого разброса точек. На рис. 6.4 приведена характеристика эффективности осаждения при температуре 700° С. Максимальная эффективность осаждения вольфрама установлена при давлении 100 *мм рт. ст.*, молибдена — при 50 *мм рт. ст.* и рения — при 10 *мм рт. ст.*

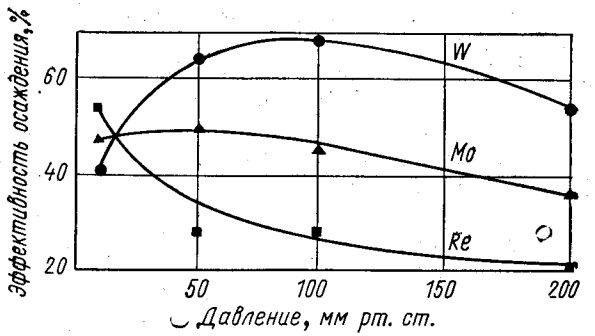


Рис. 6.4. Зависимость эффективности осаждения от общего давления при температуре подложки 700° С [270].

На рис. 6.5 приведена зависимость эффективности осаждения от температуры подложки при давлении 10 *мм рт. ст.* Максимальные значения эффективности для всех металлов наблю-

даются при 700° С. Металлографические исследования показали, что осадки, полученные при температуре 600—650° С и давлении 10—70 *мм рт. ст.*, имеют плотную, хорошо ограненную столбчатую структуру. Сплавы, полученные осаждением при 650° С и давлении от 100 *мм рт. ст.* и выше, имеют крупное

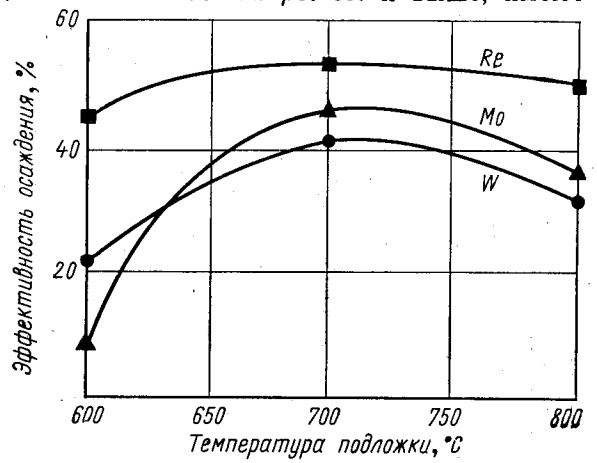


Рис. 6.5. Зависимость эффективности осаждения от температуры подложки при давлении 100 *мм рт. ст.* [270].

зерно и в них наблюдаются области межзеренной пористости. При температуре выше 700° С в осадках появляется пористость и часто наблюдается рост включений из-за выпадения кристаллов из газовой фазы.

При высокой температуре и низком давлении можно получать слои с мелкокристаллической структурой. Для этого следует вести прерывистое осаждение, т. е. после нанесения небольшого слоя сплава прекращать подачу фторидов, а затем снова подавать парогазовую смесь.

С помощью микрорентгеноспектрального анализа установлено, что при температуре 600° С преимущественно осаждается молибден, что обусловливает некоторые особенности структуры слоя. В этом случае процесс плохо воспроизводим. Гомогенные осадки тройных сплавов авторы смогли получить только на цилиндрических образцах длиной 12—15 *мм* при температуре 650° С и давлении 10 *мм рт. ст.* Полученные в этих условиях образцы имеют наиболее однородную структуру. Эффективность осаждения при этом не была оптимальной, однако осадки были плотными, мелкозернистыми, одинаковыми по составу.

Авторам работы [270] удалось получить равномерные однородные покрытия только на 1/3 длине образца, вследствие выбранной ими системы подачи парогазовой смеси и геометрии камеры.

В гл. 3 отмечались недостатки осаждения в трубчатом реакторе при подаче парогазовой смеси с одного конца и откачке — с другого. Вероятно, применение газораспределительных сопел и подача парогазовой смеси перпендикулярно к поверхности образца даст возможность получать воспроизводимые результаты с однородными и равномерными покрытиями на всей длине образца и для тройных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абросимов Б. В. и др.** В кн.: Конструкционные материалы на основе графита. М., «Металлургия», 1967.
2. **Авраменко В. И., Поперека М. Я.** «Защита металлов», 1965, т. 1, с. 539.
3. **Ажажа Э. Г. и др.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1969, вып. 2, с. 51.
4. **Акишин А. И.** Ионная бомбардировка в вакууме. М.— Л., Госэнергоиздат, 1963.
5. **Аппен А. А.** Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л., «Химия», 1967.
6. **Арзамасов Б. Н., Михайлов И. А.** Исследование некоторых процессов азотирования. Передовой научно-технический и производственный опыт. М., ГОСИНТИ, 1967, № 18—67—1319/113.
7. **Арзамасов Б. Н., Глущенко В. Н.** «Изв. вузов. Сер. черная металлургия», 1971, № 3, с. 133.
8. **Архаров В. И. и др.** В кн.: Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников. М., «Наука», 1967, с. 108.
9. **Бабич В. Н. и др.** В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.—Л., «Наука», 1967, с. 78.
10. **Бабич В. Н. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. металлы», 1967, № 1, с. 226.
11. **Бакли Г.** Рост кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
12. **Баранов И. А. и др.** В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Атомиздат, 1967, вып. 6, с. 37.
13. **Барзаковский В. П., Дубрава С. К.** Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 243.
14. **Белозерский Н. А.** Карбонилы металлов. М., Металлургиздат, 1958.
15. **Белозерский Н. А., Гинзбург А. А.** «Вопросы радиоэлектроники. Сер. электроника», 1960, вып. 3, с. 27.
16. **Белозерский Н. А., Кричевская О. Д.** В кн.: Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. М., «Наука», 1967, с. 10.
17. **Беляев А. И.** «Изв. АН СССР. Сер. металлургия и горное дело», 1964, № 1, с. 3.
18. **Бенсон С.** Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964.
19. **Бокштейн С. З., Светлов И. А.** В кн.: Исследования по высокопрочным сплавам и нитевидным кристаллам. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 15.
20. **Бондарь А. Д., Розен А. А.** «Ж. физ. химии», 1967, т. 41, с. 2396.
21. **Бондарь А. Д., Розен А. А.** В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., «Наука», 1968, с. 80.
22. **Бреннер С. С.** В кн.: Волокнистые композиционные материалы. М., «Мир», 1970, с. 506.
23. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
24. **Бутенко О. И. и др.** «Металловедение и термическая обработка металлов», 1967, № 3, с. 7.
25. **Бутенко О. И., Лахтин Ю. М.** «Металловедение и термическая обработка металлов», 1969, № 6, с. 21.
26. **Ваграмян А. Г., Соловьева З. А.** Методы исследования электроосаждения металлов. М., Изд-во АН СССР, 1969.

27. **Ван Бюрен.** Дефекты в кристаллах. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962, с. 177.
28. **Ванин В. С.** «Изв. АН СССР. Сер. металлургия и топливо», 1960, № 3, с. 66.
29. **Ванин В. С.** «Металловедение и термическая обработка металлов», 1961, № 8, с. 22.
30. **Вассерман Г., Гревен И.** Текстуры металлических материалов. М., «Металлургия», 1969.
31. **Вейлос С.** Химическая кинетика и расчет промышленных реакторов. М.—Л., «Химия», 1964.
32. **Верхоробин Л. Ф. и др.** «Физ. металлов и металловедение», 1962, т. 13, с. 77.
33. **Верятин У. Д. и др.** Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
34. **Вишняков Б. А., Осипов К. А.** «Физ. твердого тела», 1966, т. 8, с. 3706.
35. **Вишняков Б. А., Осипов К. А.** «Электронная техника Сер. материалы», 1967, вып. 1, с. 40.
36. **Вишняков Б. А., Осипов К. А.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1967, вып. 4, с. 8.
37. **Вишняков Б. А., Осипов К. А.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1968, вып. 2, с. 35.
38. **Вишняков Б. А., Осипов К. А.** Электронно-лучевой метод получения тонких пленок из химических соединений. М., «Наука», 1970.
39. **Габович М. Д.** «Приборы и техника эксперимента», 1967, № 3, с. 5.
40. **Геллер Д. и др.** Патент США № 3284167 (от 10.6.65).
41. **Герасимов Я. И. и др.** Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1963, т. 3.
42. **Герт Л. М. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы», 1970, т. 6, с. 971.
43. **Гиваргизов Е. И.** «Докл. АН СССР», 1963, т 196, с. 360.
44. **Гинзбург А. А.** «Тр. Ин-та Гипроникель», 1962, вып. 2, с. 35.
45. **Глесстон С. и др.** Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
46. **Глэнг Р., Уэджда Е. С.** В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968, с. 111.
47. **Голованов Ю. Н. и др.** «Ж. неорган. химии», 1965, т. 10, с. 1948.
48. **Голованов Ю. Н. и др.** В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 323.
49. **Голованов Ю. Н и др.** В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 330.
50. **Горбунова К. М., Никифорова А. А.** Физико-химические основы процесса химического никелирования. М., Изд-во АН СССР, 1960.
51. **Горбунов Н. С.** Вакуумный метод термохромирования. М., Изд-во АН СССР, 1955.
52. **Горбунов Н. С.** Диффузионные покрытия на железе и стали. М., Изд-во АН СССР, 1958.
53. **Горбунов Н. С. и др.** В кн.: Жаростойкие покрытия. М.—Л., «Наука», 1965, с. 219.
54. **Готлиб Л. И.** В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., «Наука», 1968, с. 61.
55. **Готлиб Л. И.** В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 286.
56. **Гофман Р. У.** В кн.: Физика тонких пленок. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, т. 3, с. 225.
57. **Грановский Ю. В.** Лабораторные методы тонкой очистки газов, применяемые в полупроводниковой технике М., 1960.
58. **Гретц Р. и др.** В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 363.
59. **Гриздейл Р. О.** В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968, с. 176.

60. **Гудмен Э. В.** В кн.: Высокотемпературные неорганические покрытия. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968, с. 230.
61. **Демьянов Э. А. и др.** «Кристаллография», 1964, т. 9, с. 910.
62. **Дискинд М. Д.** В кн.: Производство изделий из тугоплавких металлов. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, с. 299.
63. **Дистлер Г. И., Кобзарева С. А.** «Докл. АН СССР», 1967, т. 172, с. 1069.
64. **Дистлер Г. И.** «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1968, т. 32, с. 1024.
65. **Дистлер Г. И. и др.** «Кристаллография», 1969, т. 14, с. 59.
66. **Дистлер Г. И.** В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Изд-во Каз. ун-та, 1969, с. 137.
67. **Дистлер Г. И., Власов В. П.** «Физ. твердого тела», 1969, т. 11, с. 226.
68. **Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В.** Эмиссионная электроника М., «Наука», 1966.
69. **Дорфман В. Ф. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы», 1965, т. 1, с. 471.
70. **Дубинин Г. Н.** Газовый метод хромирования стали. М., Металлургиздат, 1950.
71. **Дюбуа Б. Ч. и др.** Радиотехника и электроника, 1962, т. 7, с. 1566.
72. **Дюбуа Б. Ч. и др.** «Физ. твердого тела», 1966, т. 8, 1105.
73. **Евстюхин А. И. и др.** В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Атомиздат, 1967, вып. 6, с. 4.
74. **Евстюхин А. И. и др.** В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Атомиздат, 1967, вып. 6, с. 13.
75. **Елютин В. П. и др.** «Изв. вузов. Сер. цветная металлургия», 1965, № 4, с. 90.
76. **Емельянов В. С. и др.** В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Металлургиздат, 1960, вып. 2, с. 27.
77. **Емельянов В. С. и др.** В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Госатомиздат, 1961, вып. 3, с. 137.
78. **Емяшев А. В., Славгородская З. В.** В сб.: Конструкционные материалы на основе графита. М., «Металлургия», 1964, № 3, с. 84.
79. **Есин В. О.** «Физ. металлов и металловедение», 1965, т. 20, с. 226.
80. **Журавлев Г. И., Августинник А. И.** В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., «Наука», 1968, с. 28.
81. **Жуховицкий А. А., Шварцман Л. Л.** «Физ. химия». М., ГНТ Изд-во по черной и цветной металлургии, 1963.
82. **Замесова Г. З. и др.** «Вопросы радиоэлектроники. Сер. электроника», 1960, № 2, с. 83.
83. **Зеликман А. Н., Барышников Н. В.** «Вопросы радиоэлектроники. Сер. электроника», 1962, т. 8, с. 56.
84. **Зеликман А. Н., Барышников Н. В.** «Изв. высших учебных заведений. Сер. цветная металлургия», 1963, № 2.
85. **Зеликман А. Н. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. металлургия и горн. дело», 1963, № 4, с. 161.
86. **Зеликман А. Н.** Молибден. М., «Металлургия», 1970.
87. **Земсков Г. В. и др.** В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.—Л., «Наука», 1967, с. 110.
88. **Иванов В. Е. и др.** Чистые и сверхчистые металлы. М., «Металлургия», 1965.
89. **Иванов В. Е. и др.** В кн.: Жаростойкие покрытия, Л.—М., «Наука», 1965, с. 77.
90. **Иванов В. Е. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы», 1967, т. 3, с. 1972.
91. **Иванов В. Е. и др.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1968, вып. 6, с. 19.
92. **Иванов В. Е. и др.** Защита вольфрама от окисления при высоких температурах. М., Атомиздат, 1968.
93. **Иванов В. Е. и др.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1972, вып. 1, с. 20.
94. **Иванов В. Е. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. Металлы», 1972, № 4, с. 129.

95. **Инода М.** Патент Японии № 287637 от 16/XII 1965.
96. **Каданер Л. И.** Гальваностегия. Киев, «Техника», 1964.
97. **Кадзухиса Томоо.** Патент Японии № 10А233 (Реф. журн. «Металлургия», 1Г119П, 1965).
98. **Карязин И. А. и др.** В кн.: Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. М., «Наука», 1967, с. 124.
99. **Касурэлл Х. Л.** В кн.: Физика тонких пленок. Пер. с англ. М., «Мир», 1967, т. 1, с. 13.
100. **Килин В. С. и др.** В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Атомиздат, 1967, с. 19.
101. **Кобиск Э.** «Атомная техника за рубежом», 1967, № 3, с. 30.
102. **Козловская В. М., Ефременко Г. А.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1969, вып. 3, с. 11.
103. **Корзо В. Ф. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 367.
104. **Корзо В. Ф.** «Физ. твердого тела», 1971, т 13, с. 1805.
105. **Королев Ю. М. и др.** Авт. свидетельство № 291995 от 9/IX 1969 (опубл. в «Бюллетене ИР», № 4, 23/II 1971).
106. **Крамер Л., Демер И.** Влияние среды на механические свойства металлов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1964.
107. **Краснов А. Н., Шаривкер С. Ю.** В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.— Л., «Наука», 1967, с. 161.
108. **Криворучко В. М. и др.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1969, вып. 3, с. 7.
109. **Криворучко В. М. и др.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1969, вып. 8, с. 13.
110. **Криворучко В. М. и др.** В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 316.
111. **Криворучко В. М. и др.** В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 302.
112. **Криворучко В. М. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы», 1971, т. 7, с. 610.
113. **Криворучко В. М. и др.** В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л., «Наука», 1972, с. 308.
114. **Кристаллизация** из газовой фазы.— Сб. статей. Пер. с англ. Под ред. Н. Шефталя. М., «Мир», 1965.
115. **Кубашевский О., Эванс Э.** Термохимия в металлургии. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
116. **Кузнецов Г. Д. и др.** «Журн. физ. химии», 1967, т. 41, с. 2350.
117. **Кузнецов Ф. А. и др.** «Физ. твердого тела», 1964, т. 6, с. 2981.
118. **Куров Г. А.** «Физ. твердого тела», 1963, т. 5, с. 2509.
119. **Лахтин Ю. М. и др.** Металловедение и термическая обработка металлов», 1964, № 3, с. 37.
120. **Левич В. Г.** Физико-химическая гидродинамика. М., Изд-во АН СССР, 1962.
121. **Леонтьев Г. А.** В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., Атомиздат, 1959, вып. 1, с. 70.
122. **Лесник Л. Г. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1967, т. 31, с. 508.
123. **Лихтман В. И.** Физико-химическая механика. М., Изд-во АН СССР, 1962.
124. **Локша Б. К.** «Изв. АН СССР. Сер. металлургия и горное дело», 1963, № 4, с. 46.
125. **Лоренц и Майкл.** «Проблемы современной металлургии», 1961, т. 4 (58), с. 144.
126. **Ляшенко Б. А. и др.** В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 289.
127. **Магомедов Х. А., Шефталь Н. Н.** «Кристаллография», 1964, т. 9, с. 902.
128. **Мальцев М. В. и др.** «Цветные металлы», 1972, т. 4, с. 67.
129. **Матюшенко Н. Н. и др.** В кн. Структура и свойства металлических пленок. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 84.

130. **Матюшенко Н. Н. и др.** «Физ. металлов и металловедение», 1966, т. 21, с. 403.
131. **Меерсон Г. А. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. металлургия и горное дело», 1964, № 1, с. 67.
132. **Методы** получения чистых металлов.— Сб. статей. Под ред. В. С. Емельянова и А. И. Евстюхина. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
133. **Морио Иноу и др.** Патент Японии № 77690 от 16.12.1968 (опубл. в «Бюллетене ИР», № 3519/XI 1970.)
134. **Мороз Л. С., Хесир Ю. Д.** «Докл. АН СССР», 1960, т. 131, с. 306.
135. **Находкин Н. Г., Немцов В. П.** «Радиотехника и электроника», 1960, т. 5, с. 1669.
136. **Нечипоренко Е. П. и др.** В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., «Наука», 1969, с. 295.
137. **Нечипоренко Е. П. и др.** «Изв. АН СССР. сер. неорган. материалы», 1969, т. 5, с. 1018.
138. **Нечипоренко Е. П. и др.** «Изв АН СССР. Сер. неорган. материалы», 1969, т. 5, с. 1025.
139. **Нечипоренко Е. П. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы», 1971, т. 7, с. 963.
140. **Нечипоренко Е. П. и др.** В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Изд-во Каз. ун-та, 1971, вып. 2, с. 96.
141. **Нечипоренко Е. П. и др.** В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., «Наука», 1968, с. 68.
142. **Нечипоренко Е. П. и др.** В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л., «Наука», 1972, с. 55.
143. **Нисельсон Л. А.** «Журн. неорган. химии», 1958, т. 3, с. 2603.
144. **Нисельсон Л. А .и др.** «Журн. прикл. химии», 1964, т. 37, с. 669.
145. **Новоселова А. В.** «Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы», 1965, т. 1, с. 1010.
146. **Новые** полупроводниковые материалы.— Сб. статей. Под ред. Л. Я. Нашельского. М., «Мир», 1964.
147. **Обухов А. П. и др.** Авт. свидетельство СССР № 193245 от 8/II 1966.
148. **О'Коннор Д. Р.** В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М., «Металлургия», 1968, с. 125.
149. **Осипов К. А., Фолманис Г. Э.** «Физ. и хим. обработки материалов», 1969, № 3, с. 134.
150. **Осипов К. А., Фолманис Г. Э., Лозанский Ю. Н.** «Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы», 1971, т. 7, с. 1230.
151 **Палатник Л. С., Зорин В. С.** «Журн. физ. химии», 1959, т. 33, с. 1859.
152. **Палатник Л. С., Гладких Н. Т.** «Докл. АН СССР», 1961, т. 140, с. 567.
153. **Палатник Л. С. и др.** «Физ. твердого тела», 1962, т. 4, с. 202.
154. **Палатник Л. С., Папиров И. И.** Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964.
155. **Палатник Л. С.** В кн.: Структура и свойства металлических пленок. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 3.
156. **Папков В. С., Бережкова Г. В.** «Кристаллография», 1964, т. 9, с. 442.
157. **Павлов В. А. и др.** «Физ. металлов и металловедение», 1966, т. 21, вып. 2, с. 286.
158. **Патокин А. П., Сагалович В В.** «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, с. 1979.
159. **Пепекин Г. И.** Канд. дис. Ин-т стали и сплавов. М., 1964.
160. **Петрусевич И. В., Нисельсон Л. А.** «Изв. АН СССР. Сер. металлы». 1965, № 6, с. 52.
161. **Петрусевич И. В.** «Электронная техника. Сер. материалы», 1969, вып. 2, с. 72.
162. **Пииз М., Стил Г.** «Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы», 1969, вып. 5 (82), с. 142.
163. **Пинскер Э. Г.** Дифракция электронов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
164. **Плешивцев Н. В.** Катодное распыление. М., Атомиздат, 1968.
165. **Поляков Я. М. и др.** «Журн. прикл. химии», 1963, т. 36, с. 25.

166. **Поляков Я. М. и др.** «Изв. вузов. Сер. цветная металлургия», 1964, № 1, с. 131.
167. **Поляков Я. М. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. металлы», 1966, № 4, с. 167.
168. **Поперека М. А.** «Физ. металлов и металловедение», 1965, т. 20, с. 753.
169. **Прокошкин Д. А., Арзамасов Б. Н.** В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 177.
170. **Прокошкин Д. А. и др.** В кн.: Диффузионные покрытия на металлах. Киев, «Наукова думка», 1965, с. 38.
171. **Прокошкин Д. А. и др.** В кн.: Свойства и применение жаропрочных сплавов. М., «Наука», 1966, с. 176.
172. **Прокошкин Д. А. и др.** «Физ. металлов и металловедение», 1967, т. 23, с. 1134.
173. **Прокошкин Д. А. и др.** «Металловедение и термическая обработка металлов», 1967, № 3, с. 44.
174. **Прокошкин Д. А. и др.** В кн.: Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М., «Машиностроение», 1969, вып. 6.
175. **Прокошкин Д. А. и др.** В кн.: Защитные покрытия на металлах. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 7.
176. **Пэшли Д. В.** В кн.: Новые материалы для электроники. М., «Металлургия», 1967, с. 160.
177. **Розен А. А.** «Укр. хим. журн.», 1959, т. 25, с. 735.
178. **Розен А. А.** «Укр. хим. журн.», 1960, т. 26, с. 151.
179. **Розен А. А., Степанова Г. И.** «Физ. металлов и металловедение», 1960, т. 10, с. 650.
180. **Розен А. А., Сагалович В. В.** «Журн. физ. химии», 1966, т. 40, с. 226.
181. **Розен А. А. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. неорган материалы», 1967, т. 3, с. 408.
182. **Ролстен Р. Ф.** Иодидные металлы и иодиды металлов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968.
183. **Рябченко Е. В. и др.** В кн.: Защитные покрытия на металлах. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 92.
184. **Рябченко Е. В.** В кн.: Структура и свойства жаропрочных сплавов. М. изд. МАИ, 1971, с. 65.
185. **Савицкий Е. М.** Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
186. **Савицкий Е. М. и др.** Сплавы рения. М., «Наука», 1969.
187. **Сажин Н. П., Маслов В. Н.** «Докл. АН СССР. Сер. хим.», 1965, т. 160, с. 420.
188. **Сергеева А. Н. и др.** Авт. свидетельство, СССР, № 198090 от 9.04.1967.
189. **Сергеева А. Н. и др.** Авт. свидетельство, СССР, № 198092 от 9.04.1967.
190. **Синельников К. Д. и др.** Высокотемпературные защитные покрытия на молибдене. М., Изд-во АН СССР, 1956.
191. **Синельникова В. С., Тимофеева И. И.** В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971, с. 13.
192. **Синьковский А. С., Земсков Г. В.** В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия, Л., «Наука», 1968, с. 131.
193. **Современные** композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 506.
194. **Спейсил Г. С., Вульф Д.** В кн.: Молибден. М., Изд-во иностр. лит., 1962, с. 176.
195. **Спринг С.** Очистка поверхности металлов. Пер. с англ. М., «Мир», 1966.
196. **Стаханов И. П. и др.** Плазменное термоэмиссионное преобразование энергии. Изд. 2-е. М., Атомиздат, 1973.
197. **Степин Б. Д. и др.** Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969.
198. **Сыркин В. Г., Уэльский А. А.** «Журн. физ. химии», 1960, т. 43, с. 2766.
199. **Трепнел Б.** Хемосорбция. М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 157—168, с. 209.
200. **Уизерс Д. К.** В кн.: Высокотемпературные покрытия. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968, с. 186.

201. **Усов Л. Н., Борисенко А. И.** Применение плазмы для получения высокотемпературных покрытий. М.— Л., «Наука», 1965.
202. **Фарнсуорт Г.** В кн.: Межфазная граница газ — твердое тело. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 359.
203. **Федоров Е. С.** «Природа», 1915, т. 12, с. 1476.
204. **Физика** тонких пленок. Пер. с англ. М., «Мир», 1967, т. 1.
205. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
206. **Фукс М. Я.** «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1967, т. 31, с. 422.
207. **Ханак Д. Д. и др.** В кн.: Сверхпроводящие соединения ниобий — олово. Перев. с англ. Под ред. В. В. Шмидта. М., «Металлургия», 1970, с. 18.
208. **Хадсон Р.** «Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы», 1969, вып. 5 (82), с. 130.
209. **Хейкер Д. М., Зевин Л. С.** Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963.
210. **Хирс Дж., Паунд Г.** Испарение и конденсация. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1966.
211. **Хирс Дж., Моазед К. Л.** В кн.: Физика тонких пленок. М., «Мир», 1970, т. 4, с. 124.
212. **Хирс Дж.** В кн. [367], с. 135.
213. **Хистэнд Р. Л., Лейттен К. Ф.** В кн.: Производство изделий из тугоплавких металлов. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, с. 138.
214. **Холломон Д., Тарнбарл Д. В.** В кн.: Успехи физики металлов. М., Металлургиздат, 1959, т. 1, с. 304.
215. **Чайлдз В. З.** В кн.: Методы получения чистых металлов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1957, с. 155.
216. **Чернов А. А.** В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Изд-во Каз. ун-та, 1969, с. 8.
217. **Чижиков Д. М., Гринько А. М.** В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. М., Изд-во АН СССР, 1959, вып. 5, с. 240.
218. **Чижиков Д. М., Рабинович Б. И.** «Докл. АН СССР», 1960, т. 134, с. 368.
219. **Чужко Р. К. и др.** В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Изд-во Каз. ун-та, 1969, с. 73.
220. **Чужко Р. К. и др.** В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Изд-во Каз. ун-та, 1969, с. 83.
221. **Чужко Р. К. и др.** В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Изд-во Каз. ун-та, 1969, с. 132.
222. **Чужко Р. К., Голованов Н. В.** В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, Изд-во Каз. ун-та, 1971, вып. 2, с. 3.
223. **Шефер Г.** Химические транспортные реакции. Пер. с нем. М., «Мир», 1964.
224. **«Электроника»,** 1962, № 30, с. 42.
225. **Эмерсон В. А.** «Экспресс-информация. Сер. цветная металлургия», М., 1968, с. 7.
226. **Alleau T., Shroff A. M.** Proc. 27-th Phys. Elect. Conf. MIT, 1967.
227. **Amick J.** «RCA Rev.», 1963, v. 24, p. 555.
228. **Arisumi T., Abasaki T.** «Japan J. Appl. Phys.», 1963, v. 2, p. 143.
229. **Aveline M.** «L'Industrie ceramique», 1966, v. 581, p. 28.
230. **Baker A. G., Morris W. C.** «Rev. Scient. Instrum.», 1961, v. 32, p. 458.
231. **Bakish B. et al.** «J. Metals», 1962, v. 10, p. 770.
232. **Basche H., Schiff D.** «Mater. in Des. Engng», 1964, v. 59, p. 78.
233. **Baldock R., Sites J. R.** «Phys. Rev.», 1951, v. 83, p. 488.
234. **Barnes Ch. R., Geesner Ch. R.** «J. Electrochem. Soc.», 1960, v. 107, No. 2, p. 98.
235. **Bassett G. A., Pashley D. W.** J. Instrum. Meth., 1958—1959, v. 87, p. 449.
236. **Batzies P. et al.** Proc. II Int. Conf. Therm. El. Power Gen., Stresa, May, 1968.
237. **Beams J. W. et al.** «J. Appl. Phys.», 1946, v. 17, p. 886.
238. **Beams J. W. et al.** «Science», 1954, v. 120, p. 619.

239. **Beams J. W.** «Ann. Tech. Proc. Amer. Electroplat. Soc.», 1956, v. 43, p. 211.
240. **Beatty R. J., Bomar E. S.** «Nucl. Sci. Engng», 1964, v. 20, p. 182.
241. **Beatty R. J. et al.** Vapor Deposition Simp. ANS, San Francisco, 1964, p. 560.
242. **Berkeley I. F. et al.** «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, p. 561.
243. **Blet G. C.** «Acad. Sci.», 1962, v. 255 (5), p. 972.
244. **Blocher J. M.** In «Proc. Conf. CVD Refr. Met. Alloys and Comp.» Ed. by Schaffhauser, Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967, p. 3.
245. **Blocher J. M., Jr.** «Batt. Techn. Rev.», 1963, v. 12, p. 3.
246. **Bosche M.** «Mater. in Des. Engng», 1964, v. 60, p. 82.
247. **Bozorth R. M.** «Phys. Rev.», 1925, v. 26, p. 390.
248. **Brayer Mc.** USP N 3245673 (12.4.1966).
249. **Brenner A.** «J. Electrochem. Soc.», 1960, v. 107, p. 91.
250. **Brenner A.** «Metals Finish.», 1961, v. 38, p. 123.
251. **Butcher M. M., White E. A. D.** «J. Amer. Ceram. Soc.», 1965, v. 49 (9), p. 492.
252. **Cantone B. et al.** «J. Chem. Phys.», 1966, v. 44, p. 3115.
253. **Clough S. J., Hansen J. V.** «Metal Progr.», 1960, v. 86, p. 78.
254. **Chakravarty K. M.** «Ind. Engng Chem.», 1939, v. 31, p. 1059.
255. **Carlton H. E, Oxley J. H.** In Book [341], p. 19.
256. **Carlton H. E., Goldberger W. M.** «J. Metals», 1965, v. 17, p. 611.
257. **Childs W. Z.** et al. «Trans. Amer. Soc. Met.», 1951, v. 43, p. 105.
258. **Christy R. W.** «J. Appl. Phys.», 1960, v. 31, p. 1680.
259. **Christy R. W.** «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, p. 1884.
260. **Chu T. L., Gavaler J. R.** «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 1289.
261. **Chu T. L. et al.** «Solid-State Electronics», 1967, v. 10, p. 1023.
262. **Chun J. S.** «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 1492.
263. **Chuzhko R. K. et al.** «Crystal Growth», 1968, v. 3—4, p. 219.
264. **Coutant R. W. et al.** «Trans. Met. Soc. AIME», 1965, v. 233, p. 1485.
265. **Direct** Conversion Project Staff «Vapor Deposition Tungsten», NASA CR-54266, General Atomic Div. Gen. Dynamics Corp., 1964.
266. **Donaldson J. W. et al.** «J. Less-Common Metals», 1968, v. 14, p. 93.
267. **Doo V. D. et al.** «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 1279.
268. **Dumond F. P., Mauries J.** Proc. II Int. Conf. Therm. El. Power Gen., Stresa, May, 1968.
269. **Evans D. J.** «Trans. Faraday Soc.», 1958, v. 54, p. 1086.
270. **Fairchild C. I.** In «Proc. Conf. CVD Refr. Met., Alloys and Comp.», Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967, p. 149.
271. **Federer J. J., Leitten C. F.** «Trans. Amer. Nucl. Soc.», 1964, v. 7, p. 425.
272. **Federer J. J., Steele R. M.** «Nature», 1965, v. 205, p. 4971, 587.
273. **Federer J. J., Leitten C. F.** «Nucl. Appl.», 1965, v. 1, p. 575.
274. **Federer J. J., Schaffhauser A. C.** «Nucl. Sci. Abstr.», 1967, v. 21, No. 9, p. 1560, ref. 14801.
275. **Federer J. J., Spruiell J. E.** In «Proc. Conf. CVD Refr. Met., Alloys and Comp.», Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967, p. 443.
276. **Festa J. V., Danko J. C.** In «Proc. Conf. CVD Refr. Met. Alloys and Comp.», Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967, p. 349.
277. **Foffani A. et al.** «Z. phys. Chem.», 1964, Bd. 42, S. 221.
278. **Foffani A., Pignataro S.** «Z. phys. Chem.», 1965, Bd. 45, S. 79.
279. **Gaines G. B. et al.** «J. Electrochem. Soc.», 1959, v. 106, p. 881.
280. **Gebhardt E., Eckehard F.** «Z. Metallkunde», 1966, Bd. 57, S. 732.
281. **Gillardeau J. et al.** «J. of Crystal Growth», 1971, v. 9, p. 255.
282. **Gorton C. W.** In [341], p. 35.
283. **Gretz R., Hirth J. P.** In «Proc. Conf. CVD Refr. Met., Alloys and Comp.», Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967, p. 73.
284. **Grossmann J.** «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, p. 1065.
285. **Heestand R. L. et al.** In book [341], p. 175.
286. **Heestand R. L., Leitten.** «Nucl. Appl.», 1965, v. 1, p. 584.
287. **Hieber W., Romberg E.** «Z. anorg. Chem.», 1935, Bd. 221, S. 332.

288. **Hoertel F. W., Donaldson I. C.** «Nucl. Sci. Abstr.», 1967, v. 21, No. 11, p. 1919.
289. **Holland J. W., Koy J.** «Therm. Conf. Spec. Conf.», Palo Alto, California 30 Oct.— 1 Nov. 1967, p. 13—15.
290. **Holman W. R., Huegel F. J.** In [341], p. 127.
291. **Holman W. R., Huegel F. J.** In «Proc. Conf. CVD Refr. Met., Alloys and Comp.», Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967, p. 427.
292. **Howard R. C. et al.** «Therm. Conv. Spec. Conf.», Palo Alto, California, 30 Oct.— 1 Nov. 1967, p. 10—11.
293. **Hubermann M. L., Holzl R. A.** «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, p. 3187.
294. **Hubermann M. L., Holzl R. A.** «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, p. 1357.
295. **Hudson R. G., Yang L.** «Therm. Conv. Spec. Conf.», Houston Texas, Nov. 2—4, 1966, p. 212.
296. **Hudson R. G. et al.** Proc. II Int. Conf. Therm. El. Power, Gen., Stresa, May, 1968.
297. **Isserow et al.** «Trans. Amer. Nucl. Soc.», 1964, v. 7, p. 426.
298. **Jennings V. J. et al.** «J. Electrochem. Soc.», 1966, v 113, p. 728.
299. **Joyce B. A., Bradly.** «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, p. 1235.
300. **Junk G. A., Svec H. J.** «Z. Naturforsch.», 1968, Bd. 23B, S. 1.
301. **Kraihanzel C. S. et al.** «Chem. Communs», 1971, v. 3, p. 159.
302. **Knuppel H. et al.** «Stahl und Eisen», 1958, Bd. 78, N. 26, S. 1871.
303. **Lamptey H., Ripley R. L.** «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, p. 713.
304. **Lander J. J., Germer L. H.** «Metals Technology», 1947, v. 14, p. 6.
305. **Landsberg A., Campbell J.** «J. Metals», 1965, v. 17, p. 856.
306. **Lever R. F., Mandel G.** «J. Phys. Chem. Sol.», 1962, v. 23, p. 599.
307. **Lever R. F.** «J. Chem. Phys.», 1962, v. 37, p. 1073.
308. **Li C. H.** «Phys. Stat. Sol.», 1966, v. 15, p. 4.
309. **Litkenhous E. E., Mann C. A.** «Ind. Engng Chem.», 1937, v. 29, p. 934.
310. **Macklin B. A., Withers J. C.** In book [341], p. 161.
311. **Mann H. T.** «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, p. 63.
312. **Handel G.** «J. Chem. Phys.», 1962, v. 37, p. 1177.
313. **Mayumi Someno, Tashimasa Aoki.** «J. Japan Inst. Metals», 1957, v. 21, p. 579.
314. **Merriman J. R. et al.** In book [341], p. 229.
315. **Miller A., Barnett G. D.** «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, p. 973.
316. **Miller K. et al.** «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 957.
317. **Moses S., Witt R. K.** «Industr. Engng Chem.», 1949, v. 41, p. 2334.
318. **McCarty L. V. et al.** «Electrochem. Technol.», 1967, v. 5, p. 299.
319. **McKenzie J. K. et al.** «J. Phys. Chem. Solids», 1962, v. 23, p. 185.
320. **McMurray N. D. et al.** «J. Metals», 1965, v. 17, p. 600.
321. **Nack H.** USP No. 2696335 (3.08.1954).
322. **Nevitt M. V.** «Trans. AIME», 1958, v. 212, p. 350.
323. **Olds L. E., Rengstorff G. W.** «J. Metals», 1956, v. 8, p. 150.
324. **Orther M.** «Plating», 1964, v. 51, p. 885.
325. **Ostrofski B.** Gem. Pat. No. 10227 (3.11.601).
326. **Owen B. B., Webber L.** «Metals. Technol.», 1948, No. 2306.
327. **Owen Z. W.** «Metallurgia», 1959, v. 59, p. 165.
328. **Owen Z. W.** «Metallurgia», 1959, v. 59, p. 227.
329. **Owen Z. W.** «Electroplat. and Metal. Finish.», 1963, v. 17, p. 296.
330. **Owen Z. W.** «Electroplat. and Metal. Finish.», Sept. 1964, p. 296.
331. **Owen Z. W.** «Electroplat. and Metal. Finish.», Sept. 1964, p. 226.
332. **Oxley J. H. et al.** «Industr. and Engng Chem.», 1959, v. 51, p. 1391.
333. **Oxley J. H. et al.** Vapor Deposition Symp., ANS Winter Meeting, San Francisco, 1964, p. 567.
334. **Oxley G. H. et al.** «Metalle fur die Rautfahrt, R.—T. De re Metallica», 1965, p. 278.
335. **Pangarov N. A.** «Electrochem. Acta», 1964, v. 9, p. 721.
336. **Papke J. A., Stevenson R. D.** In [341], p. 193.
337. **Patterson R. J.** USP No. 3321337 (23.5.67).

338. **Peehs M., Stehle H.** Proc. II Int. Conf. Therm. El. Power Gen., Stresa, May, 1968.
339. **Pignataro S. et al.** «Z. Phys. Neue Folge», 1965, Bd. 47, S. 106.
340. **Powell C. F. et al.** «Vapor plating», N. Y., 1955.
341. **Proceedings** of the Conference on Chemical Vapor Deposition of Refr. Metals, Alloys and Comp. Ed. by Schaffhauser, Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967.
342. **Rand M. J., Ashworth J. L.** «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 48.
343. **Raymond P. L.** «J. Electrochem. Soc.», 1959, v. 106, p. 5.
344. **Reid W. E., Brenner A.** «Techn. News Bull., Nat. Bur. Standards», 1960, v. 44, p. 32.
345. **Renner Th.** «Z. anorgan. Chem.», 1959, Bd. 298, S. 22.
346. **Robinson W. C. et al.** In [341], p. 109.
347. **Robinson P. H.** «RCA Review», 1961, v. 108, p. 649.
348. **Rosi F. D.** «RCA Review», 1964, v. 25, p. 333.
349. **Rupper W., Schwedler G.** Ger. P. No. 1089240, 1967.
350. **Saunders E. et al.** In book [341], p. 217.
351. **Schafer H. et al.** «Z. anorg. und Allgem. Chem.», 1957, Bd. 290, S. 279.
352. **Schafer H.** «Naturwissenschaften», 1963, Bd. 50, S. 53.
353. **Schaffer P. S.** «J. Amer. Ceram. Soc.», 1965, v. 48 (10), p. 508.
354. **Schultze H. W.** «Metal Progr.», 1959, v. 76, p. 74.
355. **Shroff A. M., Borromee.** «Mem. Scient. Rev. Metallurgie», 1966, v. 63, p. 863.
356. **Shroff A. M.** II Int. Conf. Cherm. El. Power Gen., Stresa, May, 1968.
357. **Smiley et al.** «J. Metals», 1965, v. 17, p. 605.
358. «**Steel** Material Report», 1963, v. 44, p. 102.
359. **Steinmeier W., Bloem J.** «Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, p. 206.
360. **Svec H. J., Junk G. A.** «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, v. 89, p. 2836.
361. **Svec H. T., Junk G. A.** «Inorgan. Chem.», 1968, v. 7, p. 1688.
362. **Takabayashi M.** «Japan. J. Appl. Phys.», 1962, v. 1, p. 22.
363. **Tarui Y. et al.** «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, p. 1167.
364. **Taylor J. L., Boone D. H.** «J. Less-Common Metals», 1964, v. 6, p. 157.
365. **Thivellier D.** Proc. II Int. Conf. Therm. El. Power Gen., Stresa, May, 1968.
366. **Tour S. et al.** «J. Metals», 1955. v. 7, p. 291.
367. **Vapor** Deposition. Ed. by C. F. Powell et al. New York — London — Sydney, 1966. (есть перевод «Осаждение из газовой фазы». М., Атомиздат, 1970).
368. **Van Hemert R. L. et al.** «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 3143.
369. **Yang L., Hudson R. G.** Therm. Conv. Spec. Conf., Houston, Texas, Nov. 2—4, 1966, p. 395.
370. **Yang L., Hudson R. G.** Proc. Conf. CVD Refr. Met., Alloys and Comp., Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14, 1967, p. 329.
371. **Weissman I., Kinter M. L.** «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, p. 3548.
372. **Weinberg A. F.** Vapor Deposition Symp., ANS Winter Meeting, San Francisco, 1964, p. 581.
373. **Winters R. E., Kiser R. W.** «J. Inorg. Chem.», 1964, v. 3, p. 699.
374. **Winters R. E., Kiser R. W.** «Inorgan. Chem.», 1965, v. 4, p. 157.
375. **Winters R. E., Kiser R. W.** «J. Phys. Chem.», 1965, v. 69, p. 1618.
376. **Winters R. E., Kiser R. W.** «J. Phys. Chem.», 1966, v. 70, p. 1680.
377. **Wilson V. C., Lawrence J.** «Therm. Conv. Spec. Conf.», Palo Alto, California, 30 Oct. — 1 Nov., 1967.
378. **Wood W. A.** «Trans. Faraday Soc.», 1935, v. 31, p. 1218.
379. **Wyllie M.** «J. Chem. Phys.», 1948, v. 16, p. 52.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Глава 1. **ВВЕДЕНИЕ** 5

Глава 2. **НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ** 23
Термическое разложение карбонилов 29
Влияние электростатического поля 35
Содержание углерода в покрытиях 37
Проблема газа-носителя 40
Инертные газы-носители 41
Химически активные газы-носители 42
Получение металлических покрытий водородным восстановлением хлоридов металлов 47
Получение сплавов 48

Глава 3. **ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА** 51
Реакционная камера 53
Испаритель 60
Система очистки газов 64
Очистка газов от кислорода 66
Очистка газов от окиси и двуокиси углерода 67
Очистка газов от водяных паров 68
Дистилляция 68
Система конденсирующих устройств 69
Нагрев образцов 71
Измерительный комплекс 73

Глава 4. **КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ** 75
Термическое разложение карбонилов тугоплавких металлов . . 76
Разложение карбонила молибдена 76
Разложение карбонила вольфрама 81
Разложение карбонила рения 82
Водородное восстановление хлоридов (Mo, W, Ta, Nb) . . . 82
Термическая диссоциация хлоридов 90
Осаждение W, Mo, Nb, Ti, Zr, Hf 90
Осаждение рения 96
Осаждение иридия 97
Водородное восстановление фторидов тугоплавких металлов 98
Осаждение вольфрама 98
Осаждение рения 107
Осаждение иридия 108
Получение тугоплавких металлов из металлорганических соединений 108
Иридий 108
Вольфрам 109
Молибден 111

Методы понижения температуры процесса кристаллизации из газовой фазы . . . 113
Высокочастотное поле . . . 114
Электронный удар . . . 122
Тлеющий разряд . . . 129
Влияние поверхности подложки на скорость осаждения металла 132
Глава 5. **НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ НИХ** . . . 134
Примеси в металлах, полученных кристаллизацией из газовой фазы . . . 134
Механические свойства металлов . . . 146
Влияние поверхностной пленки на механические свойства металлов . . . 153
Прочность сцепления покрытий с основой . . . 158
Типы сцепления . . . 158
Методы измерения прочности сцепления . . . 158
Термические напряжения . . . 162
Способы повышения прочности сцепления . . . 169
Проблема плотности . . . 178
Плотность металлов . . . 178
Рост кристаллов . . . 189
Микроструктура . . . 195
Текстуры в тугоплавких металлах и сплавах . . . 200
Получение текстурированных слоев металлов . . . 201
Текстуры в сплавах тугоплавких металлов . . . 215
Механизмы образования текстур . . . 216
Высокотемпературная стабильность текстур тугоплавких металлов . . . 227
Высокотемпературная стабильность микроструктуры . . . 231
Эмиссионные характеристики осажденных металлов. . . . 236
Глава 6. **ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ** . . . 241
Получение сплавов при разложении карбонилов и при водородном восстановлении хлоридов металлов . . . 241
Получение вольфрам-рениевых сплавов при водородном восстановлении WF_6 и ReF_6 . . . 243
Получение тантал-алюминиевых сплавов . . . 248
Кристаллизация тройных вольфрам-молибден-рениевых сплавов 250
Список литературы . . . 253

Иванов Виктор Евгеньевич
Нечипоренко Евгений Петрович
Криворучко Вадим Михайлович
Сагалович Владислав Викторович

Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы

Редактор *Н. А. Носова*
Художественный редактор *А. Т. Кирьянов*
Художник *В. С. Дрожжин*
Технический редактор *С. В. Долгополова*
Корректор *О. Р. Харламова*

Сдано в набор 4/XII—73 г. Подписано к печати 13/III 1974 г. Т-03086 Формат 60×90¹/₁₆
Бумага книжно-журнальная Усл. печ. л. 16,5 Уч.-изд. л. 17,97 Тираж 1700 экз.
Цена 2 р. 03 к. Зак. изд. 69166 Зак. тип. 681
Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
28	Знаменатель ф-лы (2.11)	P_a^4	P_a^2
171	Заглавие табл. 5.15	океслов	окислов
200	9 сн.	(100)	(110)
203	2 св.	отсутствует	присутствует
220	10 сн.	риспропорционирования	диспропорционирования
222	15 сн.	$\xi \sim \exp\left(-\frac{\Delta H+E}{RT}\right)$	$\xi \sim \exp\left(\frac{-\Delta H+E}{RT}\right)$
237	14 сн.	циклических	цилиндрических
239	Табл. 5.25 4-й столбец 2-я строка	5,42	4,52
239	11 сн.	работы	работу
240	Табл. 5.26 1-й столбец 1-я строка	4,58	4,52
240	2 сн.	поверхности WF_5 и WCl_5	поверхности W при водородном восстановлении WF_6 и WCl_6

Зак. 3009/681.