

# NbF<sub>5</sub> 前驱体化学气相沉积铌涂层的生长动力学

郑明珉<sup>1</sup>, 谭成文<sup>1,2</sup>, 于晓东<sup>1,2</sup>, 李颖<sup>1</sup>, 马红磊<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学, 北京 100081)

(2. 中国航天员科研与训练中心, 北京 100193)

**摘要:** 采用常压化学气相沉积方法在 1150 °C 下成功制备了组织致密的金属铌涂层, 沉积速率达到了 250 μm/h。通过对沉积后沿进气方向涂层厚度分析, 确定了不同位置 NbF<sub>5</sub>、H<sub>2</sub>、HF 及 Ar 的摩尔分数, 对数据进行拟合获得了与实验结果吻合较好的生长动力学方程。进一步分析动力学方程可知副产物 HF 对于沉积速率影响较大而 Ar 几乎没有影响。

**关键词:** 铌涂层; 化学气相沉积; 生长动力学; 副产物

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0187-04

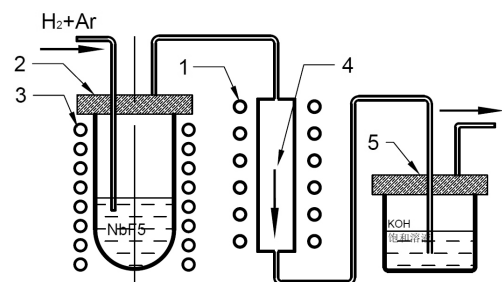
铌是超导临界温度最高的单质超导体, 因此在核磁共振成像装置<sup>[1]</sup>及超导粒子加速器<sup>[2]</sup>等重要科学装置中有着十分重要的应用; 铌还有很高的熔点并且与其它如钛、锆等很多材料可以实现良好焊接, 因此还可以应用于姿轨/控火箭发动机喷管实现异种材料的连接<sup>[3]</sup>; 除此之外, 铌还是很好的“生物适应性材料”且不易致敏, 因此在医疗上也占有重要地位<sup>[4]</sup>。上述应用均需要较高纯度的铌, 特别是高纯度铌涂层。

目前制备纯铌涂层多采用物理气相沉积技术<sup>[5]</sup>, 物理气相沉积技术制备铌涂层工艺简单但沉积效率较低, 并且应用于复杂型面上时由于“阴影”效应会造成涂层不均匀。与之相比本研究所采用常压化学气相沉积 (CVD) 技术可在复杂型面基体上以较高速度沉积铌涂层, 且设备条件要求相对简单, 这为高纯铌的推广应用提供了可能。

采用 CVD 技术制备铌, 一般采用 H<sub>2</sub> 还原铌的卤化物的方式来进行。目前常用于 CVD 的铌的卤化物主要为 NbCl<sub>5</sub><sup>[6-8]</sup>。但是, NbCl<sub>5</sub> 极易水解, 保存困难; 并且, 采用 NbCl<sub>5</sub> 作为前驱体来制备铌副产物为 HCl, 遇水后形成强酸对金属设备有极强的腐蚀性, 而采用石英反应器又会造成密封等问题。采用 NbF<sub>5</sub> 则上述困难会大大降低。但是, 有关 H<sub>2</sub> 还原 NbF<sub>5</sub> 制备铌涂层的生长机制和动力学研究很少<sup>[9,10]</sup>。本研究旨在前人研究的基础上, 采用单次实验获得不同工艺参数下实验结果的方法, 通过少量沉积实验来确定沉积速率和气体分压、流量和沉积温度的关系, 以优化工艺参数, 指导实践。

## 1 实验

采用常压热壁 CVD 技术制备铌涂层, 其中前驱体 NbF<sub>5</sub> 纯度 99.99%, 还原气体 H<sub>2</sub> 纯度 99.99%, 通过 H<sub>2</sub> 和 Ar 作为载气载带 NbF<sub>5</sub> 经过沉积室进行沉积。其中 H<sub>2</sub> 和 Ar 的流量用质量流量计控制; NbF<sub>5</sub> 在蒸发室气化后与载气混合, 通过改变蒸发室的温度改变 NbF<sub>5</sub> 与 H<sub>2</sub> 比例; 沉积过程发生在长度为 100 mm 的 316L 不锈钢管内, 钢管的直径 Φ12mm, 壁厚 1.5 mm; 沉积温度 1150 °C, 蒸发室的温度 170~180 °C; 实验产生的尾气由饱和 KOH 溶液吸收。实验过程中所需的温度由镍铬-镍硅热电偶测得, 实验装置示意图如图 1。初始气体条件: 100 mL/min Ar+268 mL/min H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 与 NbF<sub>5</sub> 的比例为 1.34:1, 沉积时间为 1 h。



1- heater, 2- evaporation chamber, 3- tube heater, 4- stainless steel pipe, 5- recycling chamber

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

收稿日期: 2017-01-10

作者简介: 郑明珉, 男, 1990 年生, 硕士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68912712, E-mail: 15210619204@163.com

## 2 结果与分析

### 2.1 微观组织分析

在沉积实验后，选择均温区进行组织观察，如图 2 所示，可以清楚的看到涂层组织致密，分为 2 个区域：混乱排列的细晶区和较为规则的柱状晶区。在涂层与基体之间存在过渡层（图 2 中用线条标记），这是金属铌与基体元素互扩散的结果，如图 3 所示，过渡层厚度约 8 μm。

### 2.2 涂层生长动力学

在细长管内壁沉积时，随着沉积进行气体成分由进气口到出气口不断变化，涂层厚度也不断变化。将不锈钢管沿过中轴线的面切开，从进气口方向测量涂层厚度，每 2 个测量点间隔约 3 mm，见图 4。数据处理过程中忽略沉积开始非常薄的区域，以约 50 μm 厚的涂层处作为沉积的起始点。根据沉积区不锈钢管外壁测温结果，可将其分成 3 个区域，其中 B 代表均温区，温度 1150 °C，A 和 C 代表着非均温区，沉积区域的起始点温度为 1100 °C，结束点温度为 1130 °C。

在计算每 2 个测量点间的铌涂层质量时，将每小

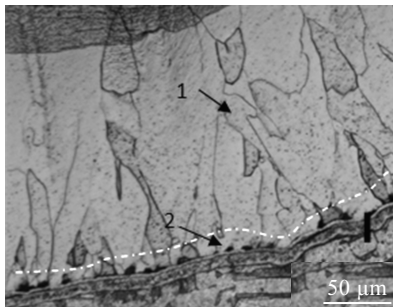


图 2 均温区金相组织

Fig.2 Mean temperature region microstructure (1- columnar zone, 2- fine-grained zone)

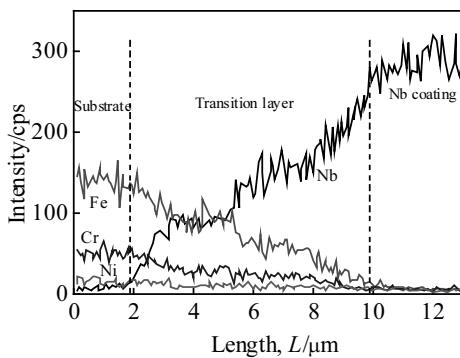


图 3 过渡层线扫描结果

Fig.3 Transition layer line scan results

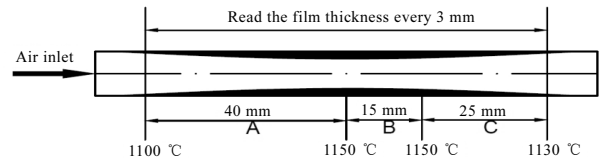


图 4 温度与涂层厚度示意图

Fig.4 Schematic diagram of temperature and coating thickness

段的中间厚度作为整段的厚度计算。第  $i$  段涂层的质量为：

$$M_{Nb_i} = \rho_{Nb} \left( R_{tube}^2 - (R_{tube} - d_{Nb})^2 \right) \pi L_i \quad (1)$$

其中  $d_{Nb} = (d_{i1} + d_{i2})/2$ ； $d_{i1}$  和  $d_{i2}$  分别为第  $i$  段前后端点的涂层厚度。从起始点到第  $i$  段涂层总质量为：

$$M_{total} = \sum_1^i M_{Nb} \quad (2)$$

其中， $\rho_{Nb}$  为铌的密度， $g/cm^3$ ； $R_{tube}$  为不锈钢管内径， $mm$ ； $L_i$  为第  $i$  段的长度。

按照图 4 的方法得到了整个沉积区域上各点的涂层厚度即沉积速率 ( $\mu m/h$ ) 的分布，并计算得到了管壁上金属铌的质量，再结合反应：



根据化学计量比可用金属铌的质量计算反应消耗的  $NbF_5$  和  $H_2$  的摩尔量，再由实验初始气体的摩尔量计算出每个测量点各物质对应的浓度（图 5）。由于在沉积实验中只在外管壁进行了温度测量，而沉积实际发生在内管壁，根据文献[10]中提到过内管壁沉积实验时外管壁的温度测量值与内管壁实际温度相差约 10%，再对所获得的温度进行修正，得到了用于进行数据拟合时的温度。即在沿气体流动方向上沉积室的温度分布，如图 6 所示。

20 世纪 70 年代，前苏联科学家曾研究过类似问题，他们认为在忽略中间产物条件下沉积铌的动力学方程可简单表示为<sup>[10]</sup>：

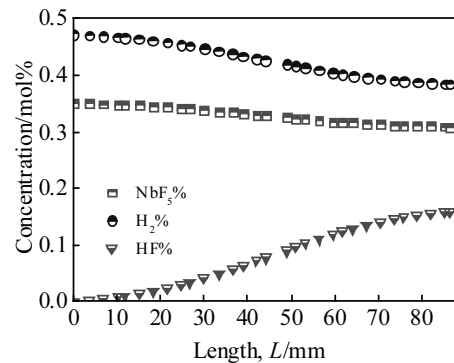


图 5  $NbF_5$  和气体的浓度变化

Fig.5 Changes in concentration of gas and  $NbF_5$

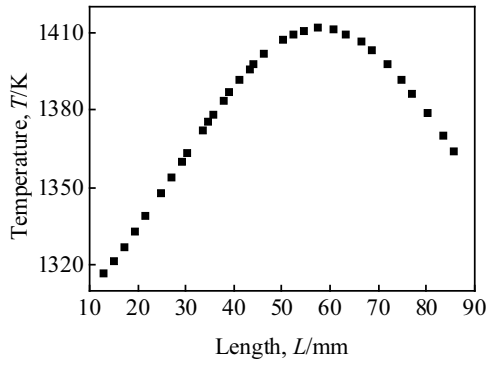


图 6 沉积室各点温度

Fig.6 Temperature of deposition chamber on each point

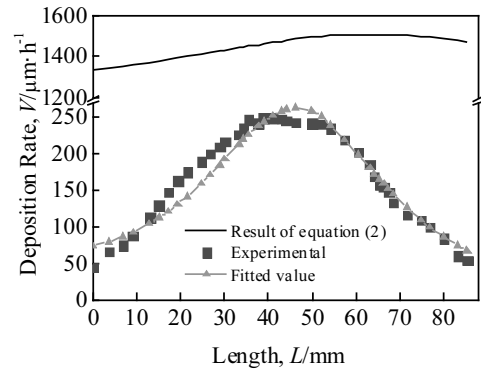


图 7 计算和实验结果

Fig.7 Calculated and experimental results

$$V = \frac{(3.9 \times 10^{12} N_{H_2} N_{NbF_5}) \exp(-50200/RT)}{[N_{H_2} + 2.5 N_{NbF_5} \exp(4180/RT)]^2 T^2} \quad (4)$$

将图 5 和图 6 中的数据代入式 (4) 中得到铌的沉积速率与实验结果差距很大。推测其原因是在沉积过程中副产物 HF 的吸附和分压对沉积速率的影响不可忽略, 并且本实验中除了 HF 外还有 Ar 在混合气体中, Ar 的引入也可能对沉积速率有影响。除此之外, HF 的解吸附也可能影响沉积速率, 有人研究过以 HF 的解吸附为决速步骤来探究在 H<sub>2</sub> 还原 WF<sub>6</sub> 反应的动力学过程, 但是结果并不理想<sup>[11]</sup>。

文献[12]也研究过类似的 H<sub>2</sub> 还原氟化物的动力学过程, 并有如下假设:

(1) 氢分子和氟化物先以分子的形式吸附于沉积表面再发生反应;

(2) 反应的限速步骤是氢分子和氟化物分子吸附在表面的这一步。

根据上述假设实验的沉积速率能用 Langmuir 等温吸附公式表示, 因此沉积速率和温度及各气体分压的关系为:

$$V = \frac{(k_w^T N_{H_2} N_{NbF_5})}{(A_{NbF_5}^T N_{NbF_5} + A_{H_2}^T N_{H_2} + A_{HF}^T N_{HF} + A_{Ar}^T N_{Ar})^2} \quad (5)$$

其中,  $k_w^T$  表示反应常数;  $A_i^T$  表示组分  $i$  的吸附系数;  $N_i$  表示组分  $i$  的摩尔分数;  $T$  表示温度, K;  $R$  表示气体常数, J/mol·K。

通过上述分析可知, 本实验中主要分析各气体的分压和在表面的吸附速率对沉积速率的影响, 因此只需在分母中引入不参与沉积反应的 HF 与 Ar 的吸附系数与分压的乘积即能充分表现出对沉积速率的影响。此外, 值得注意的是以上使用的数据都是在沉积结束后由涂层厚度计算出来各点气体的分压; 因此, 即使在沉积过程中 HF 与 Nb 发生了反应, 只是影响了气体

的分压变化没有改变总反应的方向并且计算出的气体分压的变化也能体现逆反应的影响; 所以式 (5) 同样能通过各气体的分压变化表现可能发生的逆反应所产生的影响。

由于在文献[10,13]中确认 H<sub>2</sub> 和 HF 的吸附热的值, 分别为 0 和 3860 J/mol, 代入式 (5) 其它参数用  $b_1 \sim b_6$  表示得到:

$$V = \frac{b_1 N_{H_2} N_{NbF_5} \exp(-50200/RT)}{\left( b_2 N_{H_2} + b_3 N_{NbF_5} \exp \frac{4180}{RT} + b_4 N_{Ar} \exp \frac{b_5}{RT} + b_6 N_{HF} \exp \frac{3860}{RT} \right)^2 T^2} \quad (6)$$

因此有 6 个参数需要确定, 拟合采用 Matlab 中的 nlinfit 函数。拟合的结果:  $b_1 = 3.1 \times 10^8$ ,  $b_2 = -2.7$ ,  $b_3 = 2.7$ ,  $b_4 = 3.9$ ,  $b_5 = -9.06e^6$ ,  $b_6 = -1.17$ 。从拟合的数值结果看, 其中 Ar 的吸附热系数的数值约为  $e^{-900}$ , 与其它气体的吸附系数 (约  $e^{0-1}$ ) 相比, 该项的吸附系数可以认为是 0。假设本实验中 Ar 不发生吸附, 则可将式 (6) 简化为:

$$V = \frac{b_1 N_{H_2} N_{NbF_5} \exp(-50200/RT)}{\left( b_2 N_{H_2} + b_3 N_{NbF_5} \exp \frac{4180}{RT} + b_4 N_{HF} \exp \frac{3860}{RT} \right)^2 T^2} \quad (7)$$

使用式 (7) 再拟合剩下的 4 个参数, 并把最后拟合的结果与实验结果进行对比, 见图 7。拟合结果:  $b_1 = 7.2 \times 10^8$ ;  $b_2 = 4.75$ ;  $b_3 = -4.52$ ;  $b_4 = 0.5$ 。

图 7 中拟合曲线与实验结果吻合得较好, 说明了该动力学模型是符合本实验条件下工艺参数与沉积速率的规律。

### 3 结 论

1) 在 1150 °C 下当初始气体为 100 mL/min Ar 和 268 mL/min H<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub> 与 NbF<sub>5</sub> 的比例为 1.34:1 时, 沉积 1 h 得到了组织致密的铌涂层, 沉积速率可达 250 μm/h。

2) 得到了与实验结果较为吻合的动力学方程, 并且发现实验中引入的 Ar 对铌涂层的沉积速率影响较小可以忽略, 而反应副产物 HF 的影响则必须考虑。

#### 参考文献 References

- [1] Geballe T H. *Physics Today*[J], 2008, 46(10): 52
- [2] Proch D, Schmueser P, Singer W *et al. Proc Int Symposium Niobium, Orlando, Florida*[C]. Hamburg: Deutsches Elektronen-Synchrotron, 2001: 2
- [3] Tuffias R, Brockmeyer J, Fortini A *et al. Engineering Issues of Iridium/rhenium Rocket Engines Revisited*[C]. Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1999: 2752
- [4] Godley R, Starosvetsky D, Gotman I. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2004, 15(10): 1073
- [5] Savisalo T, Lewis D B, Hovsepian P E *et al. Thin Solid Films*[J], 2004, 460(1): 94
- [6] Fortini A J, La Ferla R, Tuffias R H *et al. In: Ravi V A, Srivatsan T S eds. Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications II*[C]. Pittsburgh: The Minerals, Metals & Materials Society, 1992: 387
- [7] Kobyakov V P. *Inorganic Materials*[J], 2002, 38(9): 895
- [8] Liu Q, Zhang L, Cheng L *et al. Applied Surface Science*[J], 2009, 255(20): 8611
- [9] Lakhokin Y V, Kuz' min V P, Rybkina T I *et al. Inorganic Materials*[J], 2000, 36(5): 454
- [10] Korolev Yu M, Stolyarov I. *Restoration of Fluorides of Refractory Metals by Hydrogen*[M]. Moscow: Metallurgy, 1981
- [11] Bryant W A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1978, 125(9): 1534
- [12] Korolev Yu M, Rychagov A V. *Russ Metallurgy*[J], 1979, 6(c): 27
- [13] Korolev Y M. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*[J], 2015, 56(2): 149

## Growth Kinetics of Niobium Coating Prepared by CVD from NbF<sub>5</sub>

Zheng Mingmin<sup>1</sup>, Tan Chengwen<sup>1,2</sup>, Yu Xiaodong<sup>1,2</sup>, Li Ying<sup>1</sup>, Ma Honglei<sup>2</sup>

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100193, China)

**Abstract:** Dense niobium coating was prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition (CVD) at 1150 °C, and the deposition rate reached 250 μm/h. The post-deposition coating thickness was analyzed along the gas flow direction, and the mole percentage of NbF<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>, HF and Ar at different positions were determined. Finally we obtained a growth kinetics equation by data fitting, which agrees well with the experimental results. Further analysis of the kinetic equations reveals that the byproduct HF has a great impact on deposition rate while Ar almost has no effect.

**Key words:** niobium coating; chemical vapor deposition; growth kinetics; byproducts

Corresponding author: Yu Xiaodong, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68912712, E-mail: yuxiaodong.bit@163.com