ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ПЕНТАХЛОРИДА ТАНТАЛА В ВАКУУМЕ

Ю.И. Поляков, С.Г. Руденький, Ю.В. Лукирский, И.И. Коновалов, В.И. Рак
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
Тел. (057)335-67-82

В рамках равновесной химической термодинамики получена зависимость степени диссоциации паров $TaCl_5\alpha(T, P)$ от температуры в интервале 1470...1820 К и вакууме $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Проанализированы и сравниваются расчетные данные с экспериментальными данными зависимости $\alpha_{\text{эксп}}(T, P)$ от температуры и массового потока паров $TaCl_5$.

ВВЕДЕНИЕ

Цель работы – исследование процесса термической диссоциации паров пентахлорида тантала в интервале температур 1470...1820 К и проточной вакуумной системе, ориентированное на достижение возможности получения покрытий Ta толщиной ≥ 250 мкм в виде герметичной коррозионно-стойкой оболочки в условиях облучения высокоэнергетичными электронами в водной среде на вольфрамовых пластинах размером $66 \times 66 \times 3$; 4; 6; 10 мм, являющихся нейтронообразующими элементами мишени установки «Источник нейтронов».

1. РАВНОВЕСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ $TaCl_5$

Общие вопросы получения твердофазных конденсатов осаждением из газовой фазы методом CVD изложены в монографии [1]. Частный случай кинетики гетерогенных обратимых реакций типа $A \leftrightarrow vB$ рассмотрен в работе [2]. В конкретном случае осаждение тантала из паров пентахлорида производится в проточной вакуумной системе (в отличие от метода Ван Аркеля-Де Бура, реализуемого в замкнутом объеме).

Отметим, что именно применение вакуумных условий при термодиссоциации $TaCl_5$ позволяет осуществить осаждение танталовых покрытий с наблюдаемой скоростью. Пониженное давление способствует увеличению степени превращения для реакций, протекающих с увеличением числа частиц в газовой фазе в соответствии с принципом Ле-Шателье. Именно использование вакуума позволяет осуществить процесс термической диссоциации $TaCl_5$ с целью получения твердого тантала.

Параметры технологического процесса (температура подложки, давление вблизи поверхности роста конденсата, удельный массовый поток паров пентахлорида) задают скорость осаждения (травления) тантала, а также структуру и свойства покрытия. Термодинамические расчеты равновесия используемой химической реакции позволяют оценить диапазон изменения технологических параметров для результативного процесса, а сравнение с экспериментальными данными – оптимизировать условия осаждения с точки зрения получения покрытий с заданными свойствами.

Скорость осаждения тантала

$$V_{Ta} = \beta \alpha_{TaCl_5(P,T)} \frac{\Delta m_{TaCl_5}}{\Delta t \rho_{Ta} S} \cdot \frac{A_{Ta}}{M_{TaCl_5}}, \quad (1)$$

где β – коэффициент, зависящий от геометрии реактора (устанавливается эмпирически); $\alpha_{TaCl_5(P,T)}$ – равновесная степень превращения $TaCl_5$ при давлении P (атм) и температуре осаждения T ; Δm_{TaCl_5} – масса $TaCl_5$, поданного к поверхности площадью S за время Δt ; ρ_{Ta} – плотность Ta; A_{Ta} – атомный вес Ta; M_{TaCl_5} – молекулярный вес $TaCl_5$.

Для реакции

протекающей в равновесных условиях, величина α определяется соотношением

$$K_p = 5^5 \alpha^5 P^4 / (1 - \alpha)(1 + 4\alpha), \quad (3)$$

где K_p – константа равновесия:

$$K_p = \frac{P_{Cl}^5}{P_{TaCl_5}} \times a_{Ta}, \quad (4)$$

а P_{Cl} , P_{TaCl_5} – парциальные давления Cl и $TaCl_5$, a_{Ta} – активность тантала равна 1.

Константа равновесия K_p связана с изменением свободной энергии Гиббса в результате протекания реакции по уравнению Гиббса-Гельмгольца (энтропийное приближение, $\Delta C_p = 0$):

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta H_{298}^{\text{реакц}} - T \Delta S_{298}^{\text{реакц}}, \quad (5)$$

где $\Delta H_{298}^{\text{реакц}}$ и $\Delta S_{298}^{\text{реакц}}$ – изменение энтальпии и энтропии соответственно:

$$\Delta H_{298}^{\text{реакц}} = \sum \Delta H_{298}^{\circ}(\text{пр.}) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{исх.}), \quad (6)$$

$$\Delta S_{298}^{\text{реакц}} = \sum S_{298}^{\circ}(\text{пр.}) - S_{298}^{\circ}(\text{исх.}), \quad (7)$$

а ΔH_{298}° – энтальпия образования каждого из участвующих веществ (пр. – продукты реакции, исх. – исходные вещества) при $T = 298$ К, S_{298}° – энтропия соответственно при $T = 298$ К, причем

$$\Delta G_{\text{реакц}} = -RT \ln K_p, \quad (8)$$

R – универсальная газовая постоянная ($8,32 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$).

Обоснованность написания уравнения процесса в виде (2) подтверждается расчетом равновесной степени диссоциации $\text{Cl}_2\alpha$ по реакции

$$K_p = 4\alpha^2 P / (1 - \alpha^2), \quad (10)$$

причем

$$\Delta G_{\text{реакц}} = 242600 - 107,181 \cdot T \text{ Дж/моль}, \quad (11)$$

а справочные значения стандартных энтальпии и энтропии приведены ниже:

$\text{TaCl}_5(\text{г})$: $\Delta H_{f298} = -182,25$ ккал/моль [3];

$\Delta H_{f298} = -182,4$ ккал/моль = -763672 Дж/моль [4];

$S_{298} = 102,6$ кал/(моль·К) = $429,566$ Дж/(моль·К) [4];

$\text{Ta}(\text{т})$: $S_{298} = 9,92$ кал/моль;

$K = 41,533$ Дж/(моль·К) [4];

$\text{Cl}(\text{г})$: $\Delta H_{f298} = 121302$ Дж/моль [5];

$S_{298} = 165,076$ Дж/(моль·К) [5];

$\text{Cl}_2(\text{г})$: $S_{298} = 222,965$ Дж/(моль·К) [5];

Результаты расчетов по уравнению (10) приведены на рис. 1.

Рис. 1. Связь между степенью диссоциации двухатомного хлора и температурой

Таким образом, в практически интересных интервалах температуры и давления величина α_{Cl_2} близка к единице. Это позволяет обоснованно производить расчет равновесия процесса в соответствии с написанием уравнения реакции в виде (2), изменение свободной энергии которой с учетом вышеприведенных справочных данных равно:

$$\Delta G_{\text{реакц}} = 1470182 - 437,347 \cdot T \text{ Дж/моль}. \quad (12)$$

С учетом выражений (3), (8) и (12) рассчитываем зависимости температуры от степени превращения для давления $P = 266; 13,3; 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па соответственно (рис. 2).

Рис. 2. Зависимости изменения температуры T , К от степени превращения α для реакции (2) при значениях давления: 266; 13,3; $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па

На рис. 3 приведены зависимости давления P от степени превращения α .

Рис. 3. Зависимости давления P от степени превращения α по реакции (2) для температур: 1473, 1573 и 1673 К

Зависимости температуры от давления для значений степени превращения $\alpha = 0,1; 0,4$ и $0,7$ приведены на рис. 4.

Рис. 4. Зависимости изменения температуры от давления для реакции (2), где кривые приведены для степени превращения $\alpha = 0,1; 0,4$ и $0,7$

Упругость пара TaCl_5 в интервале $298 - T_{\text{пл}}$ в соответствии с уравнением [6]:

$$\log P = -\frac{6275}{T} + 34,305 - 7,04 \log T \text{ мм рт. ст.} \quad (13)$$

графически показана на рис. 5.

Рис. 5. Зависимость упругости пара пентахлорида тантала TaCl_5 от температуры

Совокупность вышеприведенных данных (см. рис. 1–5) позволяет перед проведением экспериментов по нанесению покрытий Та оценить необходимые параметры технологического процесса (интер-

валы температуры осаждения и испарения пентахлорида тантала, давление в вакуумной камере).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ТАНТАЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И МАССОВОГО ПОТОКА $TaCl_5$

Эксперименты по осаждению тантала проводили в вакуумной установке при остаточном давлении атмосферного воздуха $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. В качестве подложек применяли образцы из танталовой жести толщиной 0,3 мм размером 50×10 мм. Это позволило исключить влияние отличного от тантала материала на процесс осаждения, поскольку пентахлорид тантала вступает в химическое взаимодействие практически с большинством материалов при температуре осаждения Та. Для нагрева образцов использовали водоохлаждаемый индуктор, выполненный из медной трубки $\varnothing 10 \times 1$ мм в виде плоской спирали Архимеда из шести витков. Этот индуктор нагружен на размещенный соосно с ним на расстоянии ~ 5 мм графитовый диск $\varnothing 100$ мм с вырезом в форме радиального сектора. На большом диаметре диска размещен покрываемый образец. Концы образца зажимали между двумя дисками (толщиной 4 мм каждый) из графита для создания электрического контакта, что позволяло замкнуть круговые токи, индуцированные в дисках, и тем самым обеспечить нагрев образцов (рис. 6). Электропитание индуктора производилось от высокочастотной установки ВЧИ-63-0,44, работающей на частоте 440 кГц.

Рис. 6. Схема устройства для исследования методом CVD процесса осаждения Ta из $TaCl_5$

Перпендикулярно центральной части плоскости образцов располагали на расстоянии 5 мм графитовую трубку-паропровод с отверстием $\varnothing 4$ мм на ее торце для истечения паров пентахлорида тантала. Пары пентахлорида тантала поступали по паропроводу из съемного испарителя. Его поддерживали с заданной температурой в диапазоне 360...390 К с точностью $\pm 0,5$ К, которая задавалась контактным термометром типа ТРК с электронным ключом. Изменение массового потока паров пентахлорида тантала к поверхности подложки и тем самым регулирование эффективного давления в зоне осаждения покрытия достигали путем изменения температуры испарителя. Количество испаренного за время Δt

пентахлорида тантала устанавливали взвешиванием испарителя при закрытом его затворе до и после проведения эксперимента на весах ВТУ-2100. В этом случае испаритель отсоединяли от вакуумной камеры, используя разъемное вакуумное соединение. В процессе эксперимента температуру образца контролировали оптическим пирометром типа «Промінь» и регулировали изменением подводимой к индуктору мощности высокочастотного излучения от генератора ВЧИ-63-0,44. Количество осажденного за время Δt конденсата тантала определяли путем взвешивания образца до и после эксперимента на весах типа ВЛР-20. Толщину покрытия измеряли микрометром по разности данных до и после осаждения, а также на микрошлифах.

На рис. 7 приведены данные зависимости экспериментального коэффициента использования пентахлорида тантала $\alpha_{\text{эксп}}$ от температуры подложки, пропорционального скорости осаждения покрытия в выражении (1). $\alpha_{\text{эксп}}$ быстро увеличивается при температуре выше 1470 К до достижения насыщения при ~ 1820 К.

Рис. 7. Экспериментальная зависимость выхода Ta из $TaCl_5$ в покрытие от температуры подложки

Величина $\alpha_{\text{эксп}}$ не достигает расчетного равновесного значения α вследствие наличия коэффициента $\beta < 1$ в выражении (1), зависящего от геометрии используемого реактора и указывающего на степень непроизводительного рассеяния в вакуум пентахлорида тантала, который не участвует в процессе конденсации покрытия в равновесных условиях. Данные рис. 7 относятся к величине 5 г/ч массового потока пентахлорида тантала.

На рис. 8 приведены зависимости $\alpha_{\text{эксп}}$ (■) и соответствующей скорости осаждения покрытия V (+) в выражении (1) от массового потока пентахлорида тантала. Данные соответствуют проведению процесса при температуре подложки 1720 К (см. рис. 8).

Выход $\alpha_{\text{эксп}}$ тантала в покрытие из пентахлорида тантала уменьшается с ≈ 17 до $\approx 10\%$ при увеличении массового потока пентахлорида с ≈ 3 до ≈ 11 г/ч. Это соответствует принципу Ле-Шателье, согласно которому увеличение эффективного давления должно подавлять выход Та по реакции с увеличением числа частиц в газовой фазе.

Рис. 8. Экспериментальная зависимость выхода Ta из TaCl_5 в покрытие от массового потока TaCl_5 (■) и скорость роста покрытия от массового потока паров TaCl_5 (+).

Все данные получены при температуре 1720 К

Таким образом, увеличение эффективного давления P пентахлорида тантала вблизи поверхности подложки, обусловленное ростом величины $\frac{\Delta m_{\text{TaCl}_5}}{\Delta t}$ в выражении (1), приводит к уменьшению равновесного выхода α по рассматриваемой реакции.

Тем не менее при уменьшении α скорость осаждения V увеличивается (при заданной температуре), поскольку растет величина массового потока пентахлорида тантала, входящего в соотношение (1) в качестве линейного множителя.

Практически при разработке технологии нанесения покрытий тантала на конкретные изделия необходимые расход пентахлорида и скорость осаждения тантала следует выбирать, учитывая характер экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 8. Это позволит как экономно расходовать дорогостоящий пентахлорид тантала, так и оптимизировать температурный режим проведения процесса и соответственно регулировать финишные свойства

покрытий, которые и определяют их эксплуатационную эффективность и ресурс.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры подложки и давления на процесс термической диссоциации паров пентахлорида тантала на нагретой в интервале 1470...1820 К поверхности, и проведено сравнение расчетных термодинамических равновесных данных с экспериментальными.

2. Скорость нанесения покрытий из тантала возрастает с увеличением массового потока паров его пентахлорида; при этом коэффициент использования пентахлорида тантала убывает, т. е. растут его непроизводительные потери вследствие рассеяния паров внутри вакуумной камеры.

Экономия дорогостоящего пентахлорида тантала может быть достигнута выбором оптимальных параметров процесса на основе данных настоящей работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Осаждение из газовой фазы* / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли и Дж. Блочера мл. / Пер. с англ. М.: «Атомиздат», 1970, 472 с.
2. Ю.И. Поляков, Г.Н. Картмазов, Ю.В. Лукирский и др. Кинетика пиролиза летучих соединений металлов при нанесении покрытий в вакууме // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2011, №2(72), с. 163-167.
3. *Термические константы веществ* / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ АН СССР, 1968, в. 3; 1970, в. 4, ч. 1; 1971, ч. 2; 1974, в. 7, ч. 1, 2.
4. О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. *Металлургическая термехимия*. М., 1982, 392 с.
5. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Под ред. В.П. Глушко. М.: «Наука», 1978, т. 1-4.
6. К.Дж. Смитлз. *Металлы*: Справ. изд. / Пер. с англ. 1980, 447 с.

Статья поступила в редакцию 06.03.2019 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ ПЕНТАХЛОРИДУ ТАНТАЛУ У ВУКУУМІ

Ю.І. Поляков, С.Г. Руденький, Ю.В. Лукирский, І.І. Коновалов, В.І. Рак

У рамках рівноважної хімічної термодинаміки отримана залежність ступеня дисоціації парів TaCl_5 $\alpha(T, P)$ від температури в інтервалі 1470...1820 К і вакуумі $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Проаналізовано та порівняно з розрахунковими експериментальні дані залежності $\alpha_{\text{експ}}(T, P)$ від температури і масового потоку парів TaCl_5 .

STUDY OF THE PROCESS OF THERMAL DISSOCIATION OF TANTAL PENTACHLORIDE IN VACUUM

Yu.I. Polyakov, S.G. Rudenkiy, Yu.V. Lukirsky, I.I. Kononov, V.I. Rak

The dependence of the degree of dissociation of TaCl_5 $\alpha(T, P)$ vapors on the temperature in the range of 1470...1820 K in a vacuum of $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa was by using of equilibrium chemical thermodynamics obtained. The experimental data on the dependence of $\alpha_{\text{ex}}(T, P)$ on temperature and vapor mass flow TaCl_5 were analyzed and compared with calculations.