

УДК 544.344.9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Ta—C—Si—O—F

В.В. Лозанов<sup>1</sup>, Н.И. Бакланова<sup>1</sup>, Д.А. Пирязев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: Lozanov.25@gmail.com

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 20 мая 2017 г.

Экспериментально и теоретически исследованы процессы реакционного осаждения карбидов тантала в системе Ta—C—Si—O—F. Показано, что SiO<sub>2</sub> оказывает существенное влияние на процесс карбидообразования. Это выражается в уменьшении эффективности переноса тантала из зоны источника в зону кристаллизации, в возможности двустороннего транспорта тантала на углерод и углерода на тантал, в усложнении состава конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой. Рассмотрены вопросы получения монокристаллического оксофторида тантала.

DOI: 10.26902/JSC20170801

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, осаждение из газовой фазы, карбид тантала, оксофторид тантала, монокристалл.

ВВЕДЕНИЕ

Реакционное химическое осаждение из газовой фазы (reactive chemical vapour deposition, RCVD) является эффективным методом получения тугоплавких соединений в виде порошков, покрытий и монокристаллов [ 1, 2 ]. Его сущность заключается в том, что твердое вещество A (зона источника), реагируя с газообразным веществом, образует газообразные продукты, которые после переноса в другую часть реактора при изменении условий равновесия реагируют с другим твердым веществом (C) с образованием продукта AC (зона кристаллизации). Необходимым условием осуществления химического переноса вещества в объеме реактора является наличие градиента химических потенциалов [ 1, 2 ].

Привлекательной особенностью метода является то, что в условиях RCVD можно получать вещества, температура плавления которых в несколько раз превышает температуру синтеза. В работах [ 3–5 ] методом изотермического RCVD в системах M—C—Hal, где M — тугоплавкий металл Ta, Ti, Hf; C — углерод, а Hal — галоген или галогенсодержащий компонент, например CF<sub>4</sub>, были получены тугоплавкие карбиды тантала, титана, гафния при температурах 900–1000 °C. Термодинамическое моделирование систем Ta—C—Cl, Ta—C—F и Hf—C—F показало, что металл может переноситься через газовую фазу посредством низших галогенидов, причем эффективность переноса увеличивается при повышении температуры и уменьшении общего давления. Экспериментальные результаты подтвердили выводы термодинамического моделирования.

Ранее было обнаружено, что процессы массопереноса металла в виде газообразных галогенидов на углерод могут осложняться побочным взаимодействием галогенидов металла с мате-

риалом реактора — кварцем [ 1, 6 ]. Было установлено, что в результате такого взаимодействия происходит образование кислородсодержащих соединений металлов, например оксидов и/или оксофторидов. Можно отметить, что в последние годы резко возрос интерес к исследованию свойств оксофторидов тантала и ниобия, а также к методам их получения [ 7, 8 ]. Привлекательность этих соединений связана прежде всего с их фотокаталитическими и люминесцентными свойствами. Согласно литературным данным, основным методом получения оксофторидов тантала и ниобия в настоящее время является гидротермальный синтез, однако этот подход приводит к образованию дефектных структур [ 7, 8 ]. Альтернативным подходом получения оксофторидов металлов может быть RСVD метод.

В настоящей работе была поставлена цель — провести термодинамическое моделирование гетерогенной многокомпонентной системы Ta—C—Si—O—F и экспериментально изучить химические транспортные реакции в этой системе.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ta—C—Si—O—F

Ранее нами было проведено термодинамическое моделирование системы Ta—C—F [ 4 ]. Для оценки влияния кварца на процессы, протекающие в этой системе, в настоящей работе в расчеты был введен 1 моль  $\text{SiO}_2$ . Термодинамическое моделирование в системе Ta—C—Si—O—F было проведено в интервале температур 1100—1600 К с шагом в 100 К и давлений 1—1000 Торр с шагом в один порядок. Расчет был проведен с использованием прикладной программы расчета физико-химических равновесий и базы данных стандартных термодинамических величин БД СМЭТ [ 9 ]. Данные по фторидам и оксофторидам тантала были взяты из работы [ 10 ].

Результаты расчета молекулярного состава газовой фазы, находящейся в равновесии с конденсированными фазами в зоне источника — тантала, представлены на рис. 1. Отметим, что на рис. 1 представлены только компоненты, парциальные давления которых для рассчитанных интервалов  $P$ ,  $T$  всегда больше  $10^{-8}$  Торр. Эта группа компонентов включает  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{TaF}_4$ ,  $\text{TaOF}_3$ . Из рис. 1 видно, что основным компонентом газовой фазы в зоне источника во всем рассчитанном интервале температур и давлений является  $\text{SiF}_4$  (более 90 % об.), а содержание  $\text{TaF}_5$  примерно в 10 раз меньше содержания  $\text{SiF}_4$ . Из низших фторидов тантала только  $\text{TaF}_4$  присутствует в заметных количествах ( $P = 0,13$  Торр при  $T = 1600$  К и  $P = 1000$  Торр). Содержание  $\text{TaOF}_3$  может достигать 0,001 % (об.). Согласно результатам моделирования, в равновесии с газовой фазой в зоне источника находятся конденсированные фазы Ta,  $\text{TaO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$  и  $\text{Ta}_9\text{Si}_2$ .

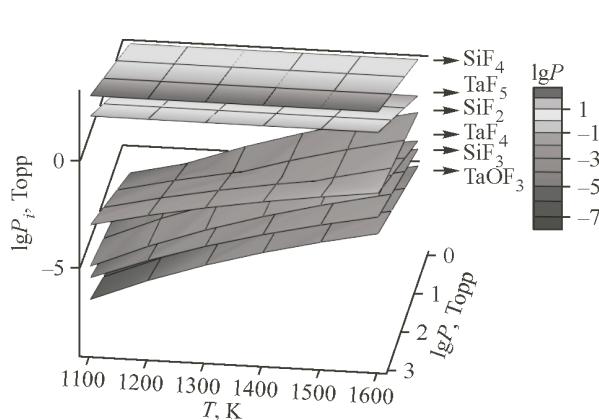


Рис. 1. Равновесный молекулярный состав газовой фазы в зоне тантала.  
Приведены компоненты, содержание которых превышает  $10^{-8}$  Торр

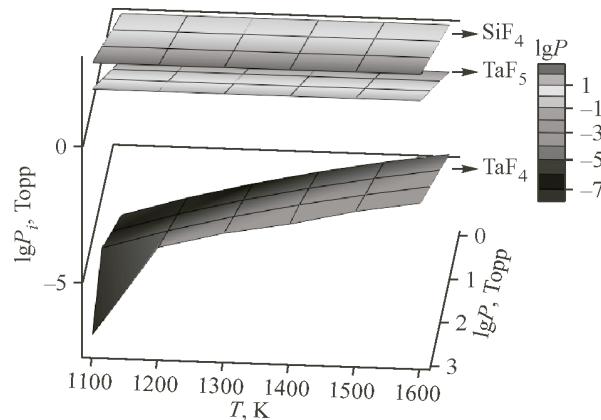
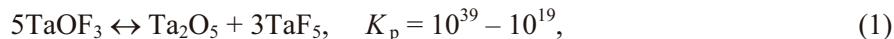


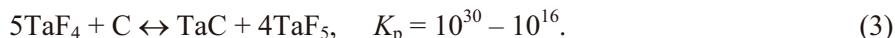
Рис. 2. Равновесный молекулярный состав газовой фазы в зоне кристаллизации (зона углерода).  
Приведены компоненты, содержание которых превышает  $10^{-8}$  Торр

Рассмотрим реакции с участием значимых кислородсодержащих компонентов этой системы. Из результатов расчета следует, что разложение оксофторида тантала является термодинамически выгодной реакцией. Далее  $Ta_2O_5$  может реагировать с танталом с образованием фазы  $TaO$ :



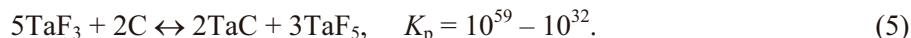
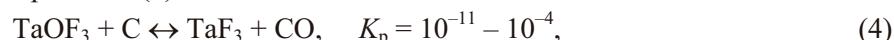
Образование силицида тантала может происходить за счет взаимодействия фторидов кремния с металлическим танталом, а образование карбида тантала за счет реакции Та с  $CF_4$ .

Рассмотрим зону кристаллизации, в которой располагается углерод (рис. 2). Парциальное давление  $TaF_4$  в зоне кристаллизации при  $T = 1600$  К и  $P = 1000$  Торр составляет 0,016 Торр, что примерно на один порядок меньше, чем в зоне источника. Парциальное давление  $TaF_5$  составляет 95,62 Торр, что практически совпадает с парциальным давлением этого компонента в зоне источника при тех параметрах расчета (95,56 Торр). Сравнительный анализ значений парциальных давлений фторидов тантала в зоне источника и кристаллизации приводит к заключению, что низшие фториды тантала являются транспортирующими агентами. При этом в зоне кристаллизации происходит взаимодействие низших фторидов тантала с углеродом, например, по реакции (3):

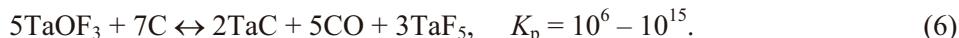


Ранее нами был проведен термодинамический расчет равновесного молекулярного состава газовой фазы в системе Та—С—F [4]. Сравнительный анализ результатов расчета для систем Та—С—F и Та—С—Si—O—F показывает, что, во-первых, в системе Та—С—F наблюдается существенная, в отличие от системы Та—С—Si—O—F, зависимость содержания  $TaF_4$  от общего давления в системе, причем содержание  $TaF_4$  гораздо больше в системе Та—С—F для одних и тех же рассчитанных условий. Во-вторых, в системе Та—С—Si—O—F перенос тантала из зоны источника в зону кристаллизации является не столь эффективным, как в системе Та—С—F, поэтому можно ожидать падения выхода карбида тантала по реакции (3).

Из рис. 1 видно, что в качестве основного компонента в газовой фазе, равновесной с танталом, присутствует также оксофторид тантала  $TaOF_3$ . В зоне кристаллизации равновесное парциальное давление  $TaOF_3$  уменьшается на несколько порядков по сравнению с зоной источника, одновременно содержание CO в газовой фазе над углеродом возрастает. Это может свидетельствовать в пользу реакций (4)–(6). Следует подчеркнуть, что образование CO делает вероятным процесс переноса углерода на тантал. Образование карбида тантала по реакции (5) наиболее предпочтительно с термодинамической точки зрения, однако нельзя исключать образование карбида тантала и по реакции (6):



Реакции (4) и (5) дают в сумме реакцию (6)



Рассмотрим состав газовой фазы, равновесной с  $SiO_2$  (стенка кварцевого реактора). Данные термодинамического расчета (для компонентов, содержание которых превышает  $10^{-8}$  Торр) представлены на рис. 3. Сравнение данных рис. 1 и 3 показывает, что в газовой фазе существенно увеличивается содержание  $TaOF_3$ , причем с увеличением температуры парциальное давление

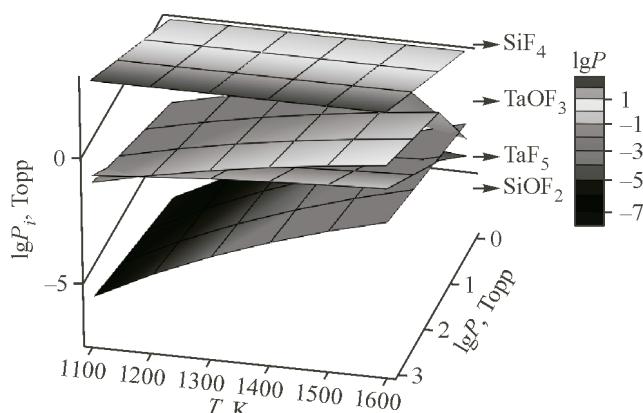
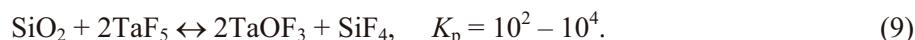
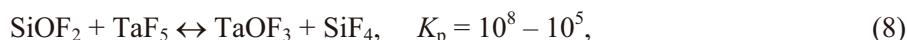
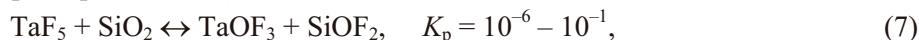


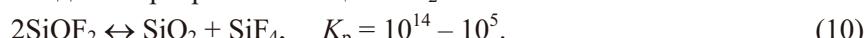
Рис. 3. Основной состав газовой фазы в зоне над  $SiO_2$  (стенкой кварцевого реактора)

оксофторида тантала становится больше, чем парциальное давление  $TaF_5$ . Рассчитанные конденсированные фазы включают  $SiO_2$ ,  $TaO$  и  $Ta_2O_5$ .

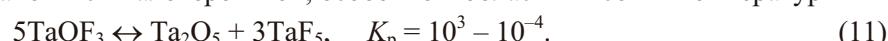
Процесс травления кварцевого стекла  $SiO_2$  пентафторидом тантала может быть описан реакциями (7), (8) и суммарной реакцией (9):



При этом  $SiOF_2$  может разлагаться по реакции (10) с образованием кристаллического  $SiO_2$ , и таким образом может происходить перекристаллизация  $SiO_2$



На основе данных термодинамического расчета, представленных на рис. 3, а также расчета константы равновесия, можно сделать вывод, что реакция разложения  $TaOF_3$  (11), идущая с образованием твердого  $Ta_2O_5$ , становится маловероятной, особенно в области высоких температур



Таким образом, из приведенных данных по расчету равновесного молекулярного состава газовой фазы в зоне источника и зоне кристаллизации можно заключить, что  $SiO_2$  оказывает существенное влияние на процесс карбиообразования. Это выражается в том, что, во-первых, в системе  $Ta-C-Si-O-F$  перенос тантала из зоны источника в зону кристаллизации является не столь эффективным, как в системе  $Ta-C-F$ ; во-вторых, в системе  $Ta-C-Si-O-F$  становится возможным двусторонний транспорт: тантала на углерод и углерода на тантал; в-третьих, усложняется состав конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по реакционному осаждению в системе  $Ta-C-Si-O-F$  проводили в двух вариантах. В первом варианте танталовая стружка (ТВЧ-1, ТУ 95.311-75, содержание  $Ta > 99,68$  мас.% была плотно упакована в цилиндр из танталовой фольги, который, в свою очередь, помещали в цилиндр, изготовленный из фольги из терморасширенного графита марки ГФ-200-0,3/1,0-400. Коаксиально расположенные цилиндры загружали в кварцевую ампулу, которую затем нагревали в вакууме  $5 \cdot 10^{-2}$  Торр до 1273 К, выдерживали при этой температуре 1 ч. После охлаждения ампулу заполняли газообразным  $CF_4$  (хладон-14, ТУ 301-14-78-92) до давления 200 Торр. Затем ампулу запаивали, помещали в вертикальную печь, нагревали до  $T = 1273$  К и выдерживали при этой температуре 24 ч. Зона изотермического нагрева совпадала с длиной ампулы. После самопроизвольного охлаждения ампулу вскрывали и анализировали полученные продукты.

Во втором варианте коаксиально расположенные цилиндры помещали в центральную часть трубчатого кварцевого реактора замкнутого типа длиной примерно 1 м. Реактор имел в центральной части изотермическую зону нагрева длиной 25 см, при этом концы реактора находились в холодной зоне. Эксперимент проводили при температуре изотермической зоны 1273 К в течение 24 ч при общем давлении  $CF_4$  760 Торр.

Микроструктуру и элементный состав продуктов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах TM-1000 (Hitachi Ltd, Japan) и Tescan Mira 3LM. Рентгенограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance в интервале углов  $2\theta = 10 - 90^\circ$  (излучение  $CuK_\alpha$ ). Качественный анализ дифрактограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2008). Дифрактограммы монокристаллов были записаны на монокристальном дифрактометре DUO (Bruker, Germany), излучение  $MoK_\alpha$ ,  $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ . Дифрактограммы были проанализированы с помощью программного обеспечения APEX II.

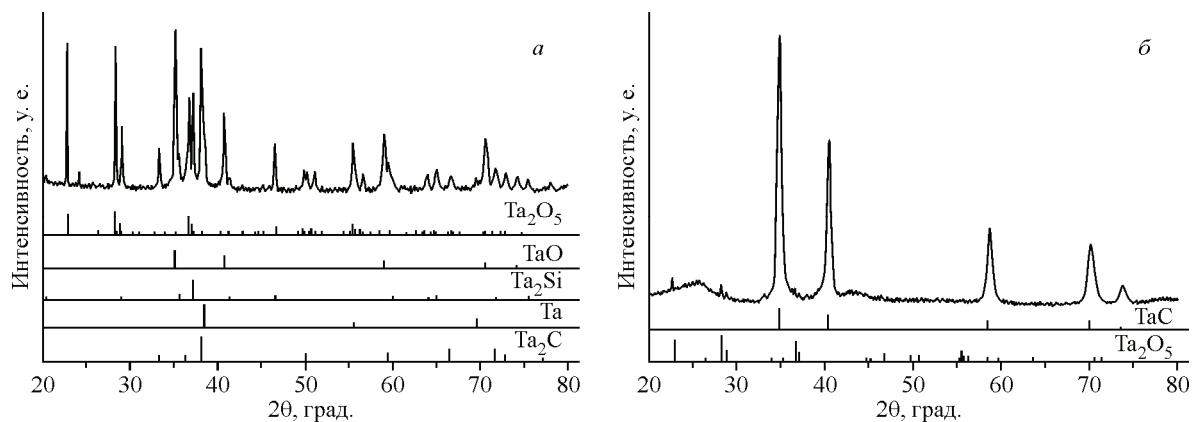


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов, образовавшихся в зоне источника (а) и зоне кристаллизации (б)

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ продуктов, полученных в различных частях запаянной кварцевой ампулы, показал, что в зоне источника (танталовая фольга) образовался продукт матового серого цвета с оттенками побежалости. По данным РФА (рис. 4, а), кроме тантала (PDF# 40-14-0262), в составе налета присутствуют фазы  $Ta_2Si$  (PDF# 40-04-7298),  $Ta_2C$  (PDF# 40-01-3360),  $TaO$  (PDF# 78-724) и  $Ta_2O_5$  (PDF# 40-13-9608). Образование  $Ta_2O_5$  на металлическом тантале свидетельствует о протекании реакции (1). Образование  $Ta_2Si$  возможно по реакциям взаимодействия фторидов кремния с танталом.

Из представленной на рис. 4, б рентгенограммы видно, что основным продуктом на графитовой фольге является  $TaC$  (PDF# 35-801), который может образоваться в результате взаимодействия низших фторидов тантала с углеродом. Нельзя исключать образование монокарбида тантала по реакции оксофторида с углеродом (реакция 6). В качестве примесной фазы в продукте обнаружен  $Ta_2O_5$  (PDF# 40-13-9608). Так как согласно термодинамическим расчетам, парциальное давление оксофторида тантала в газовой фазе в зоне кристаллизации мало, то и присутствие  $Ta_2O_5$  в зоне углерода незначительно, что согласуется с данными РФА. На кварцевой стенке формируется конденсат в виде сероватой хрупкой оболочки, в состав которого входит в основном кристобалит (PDF# 40-08-8640) с небольшой примесью кварца (PDF# 10-85-0459, PDF# 10-70-3755), а также  $Ta_2O_5$  (PDF# 40-13-9608) (рис. 5). Таким образом, экспери-

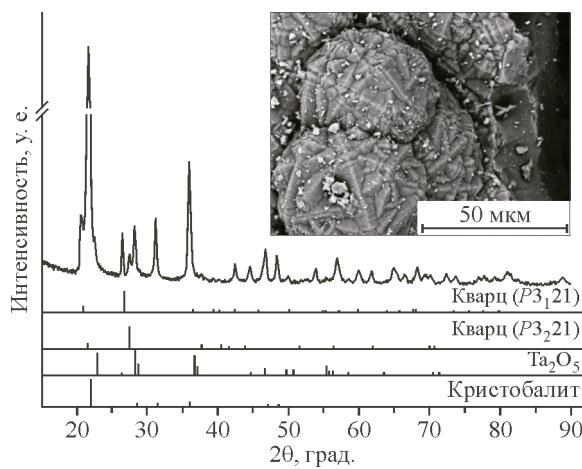


Рис. 5. Дифрактограмма конденсата, образовавшегося на кварцевой стенке.  
На вставке электронно-микроскопический снимок конденсата

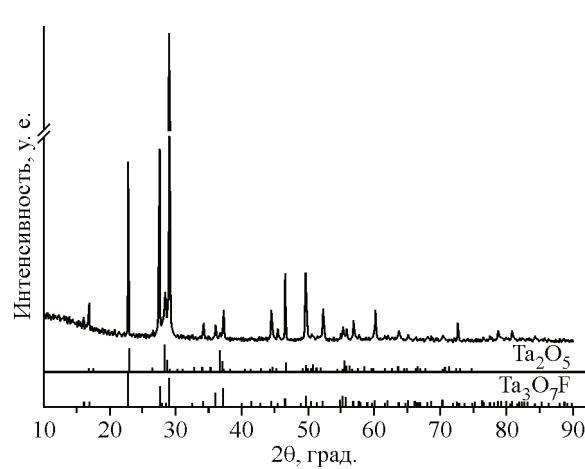


Рис. 6. РФА продукта, образовавшегося на холодных концах графитовой фольги

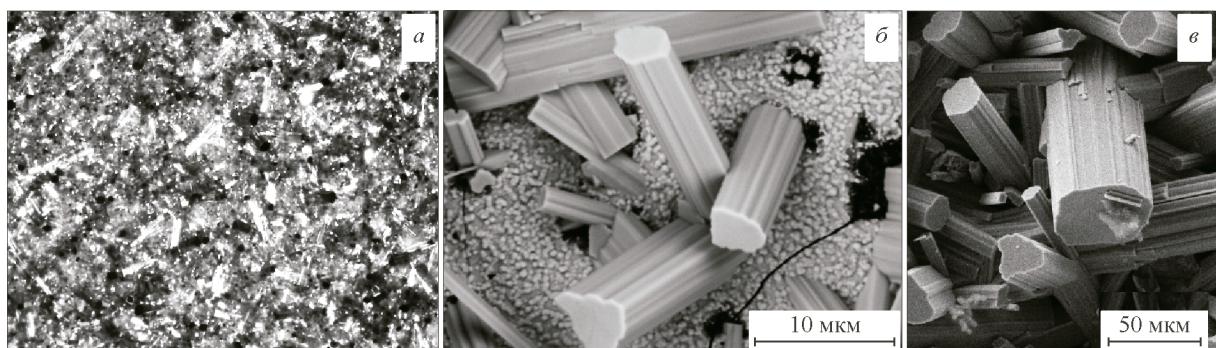


Рис. 7. Оптический (а) и электронно-микроскопические снимки (б, в) конденсата, образовавшегося на холодных концах графитовой фольги

ментальные результаты подтверждают предположения, выдвинутые на основании результатов термодинамического моделирования о возможной перекристаллизации  $\text{SiO}_2$  по реакции (10).

В реакторе второго типа (с холодными концами) на tantalовой фольге образовывался лишь  $\text{TaC}$ , а в горячей зоне кристаллизации — также только  $\text{TaC}$ . Причиной различного состава продуктов, обнаруженных в двух типах реакторов, является тот факт, что в реакторе с холодными концами газообразный  $\text{TaOF}_3$  формируется на холодных концах реактора по реакции (9) и затем диффундирует в горячую реакционную зону. Газообразный  $\text{TaOF}_3$  разлагается на концах графитовой фольги с формированием мелких кристаллов синего цвета, которые, согласно РФА, представляли собой смесь  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (рис. 6 и 7, а). Ввиду того, что рефлексы, принадлежащие  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , имеют меньшую интенсивность и заметное уширение, можно осторожно предположить, что наблюдаемая на СЭМ снимке мелкокристаллическая фаза представляет собой  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (см. рис. 7, б). Основная фаза в виде столбчатых кристаллов, разориентированных на подложке из граффита (см. рис. 7, б, в), относится к фазе  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  (PDF# 74-1819).

Результаты проведенного рентгеноструктурного исследования образца показали, что в лаузограмме присутствуют 110 пиков, из которых 73 пика соответствуют кристаллической решетке  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  (рис. 8, а, б). Остальные могут принадлежать наростам (вероятно, фрагменты  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Из полученных данных были определены тип и параметры кристаллической решетки  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ . Орторомбическая ячейка имеет параметры  $a = 6,42(7)$ ,  $b = 10,58(13)$ ,  $c = 3,97(4)$  Å,  $V = 270(8)$  Å<sup>3</sup>. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными для  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  [11].

На рис. 9 представлены СЭМ снимки  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  кристаллов, образующихся в условиях RCVD. Основной особенностью роста этих кристаллов является образование большого количества двойников — закономерно разориентированных областей кристалла. Анализ СЭМ снимка показывает, что операцией симметрии, связывающей двойники, является, по-видимому, отражение в плоскости. Кроме того, пересечение двойников приводит к растрескиванию кристалла в местах пересечения (см. рис. 9, а).

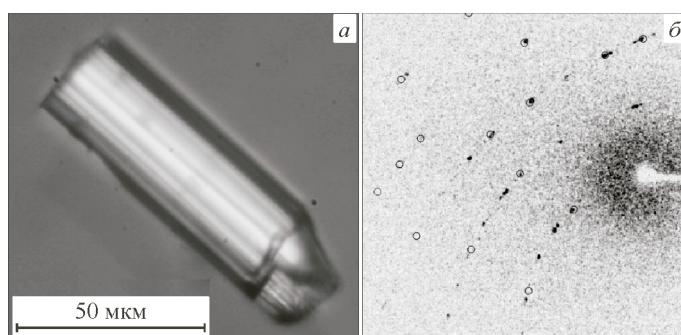


Рис. 8. Оптический снимок (а) и лаузограмма монокристалла  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  (б). Чёрными кругами отмечены сигналы  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  фазы

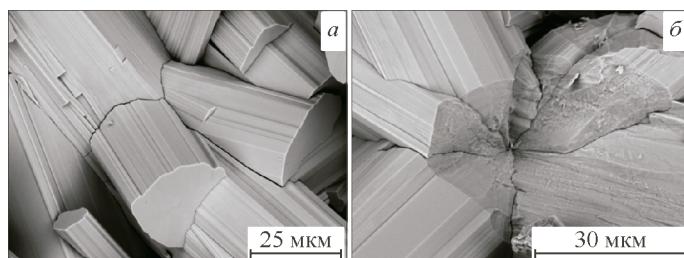
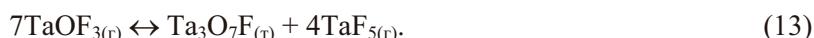


Рис. 9. СЭМ снимки двойниковых кристаллов  $Ta_3O_7F$

Образование  $Ta_2O_5$  и  $Ta_3O_7F$  фаз может быть обусловлено реакциями разложения  $TaOF_3$ , протекающими в соответствии с уравнениями (12) и (13). Согласно термодинамическим расчетам, при температуре  $T \leq 1200$  К реакция (13) более вероятна, чем реакция (12), а при температуре  $T \geq 1400$  К — наоборот, более вероятной становится реакция (12).



В целом можно заключить, что RCVD метод позволяет в одну стадию воспроизводимо получать достаточно чистый монокристаллический оксофторид тантала  $Ta_3O_7F$ .

## ВЫВОДЫ

Проведено термодинамическое моделирование системы Ta—C—Si—O—F в широком интервале температур и давлений. Показано, что  $\text{SiO}_2$  оказывает существенное влияние на процесс карбидообразования. Это выражается в уменьшении эффективности переноса тантала из зоны источника в зону кристаллизации, в возможности двустороннего транспорта тантала на углерод и углерода на тантал, в усложнении состава конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой. В системе Ta—C—Si—O—F становится возможным перенос кислорода из кварца в зону источника и кристаллизации, который осуществляется через газообразный  $\text{TaOF}_3$ . Показано, что RСVD методом в системе Ta—C—Si—O—F можно получить монокристаллический оксофторид тантала  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта И-38 РАН (2017 г.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ