

XДК (539.232+539.25+548.522):547.257.6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. В. МЕЛЬНИКОВ, Г. А. МАКСИМОВ, Б. С. КАВЕРИН, Г. А. ДОМРАЧЕВ,
Н. В. ЛАРИН, член-корреспондент АН СССР Г. Г. ДЕВЯТЫХ

**СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ
ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ
БИС-АРЕН-ХРОМОВЫХ КОМПЛЕКСОВ**

В работе (1) было показано, что структура покрытий, осажденных из паровой фазы при термораспаде бис-ареновых комплексов хрома (0), существенно зависит от газодинамических и автокаталитических факторов, сопровождающих реакцию осаждения. В настоящей работе сообщаются результаты исследований зависимости структуры и состава покрытий, осажденных из паровой фазы при термораспаде бис-арен-хрома (0), от условий осаждения и сделана попытка идентифицировать фазовый состав покрытий.

В предыдущих работах (2) попытки идентификации фазового состава первичного хромового покрытия рентгенодифрактометрическим и электрографическим методами оказались безуспешными, хотя в отожженных при 900° покрытиях рентгенографически идентифицируются карбиды хрома, в основном Cr₇C₃. Однако было неясно, образуются ли они непосредственно при осаждении или появляются при отжиге в результате реакции хрома с углеродом.

Нами показано, что структура покрытий, осажденных из паровой фазы при термораспаде бис-ареновых комплексов хрома (0) (арен равен этилбензолу и гомологам), существенно зависит от температуры в условиях диффузионных ограничений скорости осаждения. При повышенной температуре (выше 450°) наблюдается образование столбчатой структуры (см. рис. 1а) — нижняя часть микрофотографии.

В диапазоне температур 450–400° в вакууме в условиях ограниченной скорости откачки образуются слоистые покрытия (средняя часть микрофотографии на рис. 1а), а при дальнейшем уменьшении температуры наблюдается образование однородных покрытий (верхняя часть микрофотографии на рис. 1а). Все эти три режима осаждения получены в одной установке, на одном образце лишь при изменении температуры подложки.

Наибольший интерес представляет состав слоев образующегося слоистого покрытия. С образца хромового покрытия, полученного в режиме диффузионных ограничений скорости осаждения при 400°, изготовлен шлиф поперечного сечения путем многократного шлифования и травления в горячей (120°) смеси концентрированных серной и фосфорной кислот в соотношении 1:1. Микрофотография этого шлифа в оптическом диапазоне, полученная на микроскопе ММР-2Р (см. рис. 1б), имеет вид чередующихся широких, блестящих и узких, плохо отражающих слоев. Толщина слоев изменяется от долей микрона до нескольких микрон. С помощью масс-спектрометра с лазерным источником ионов проведен послойный анализ этого образца для того, чтобы найти соответствие со слоями, обнаруженными на шлифе. Анализ проводили по пикам ионов ¹²C⁺ и ⁵⁰Cr⁴⁺; толщина слоя, испаряемого за один импульс лазера, принималась равной 0,25 мкм на основании предварительных исследований (3). График зависимости отношения интенсивностей пиков ионов ¹²C⁺/⁵⁰Cr⁴⁺ от тол-

щины покрытия, считая от его поверхности, представляет собой кривую, имеющую максимумы и минимумы (см. рис. 2б). Положение максимумов содержания углерода в покрытии соответствует узким слоям, а минимумов — широким, блестящим слоям (совпадение экстремумов кривых (а) и (б), соответствующих относительному содержанию углерода и фотометрической кривой почернения микрофотографии шлифа при сканировании

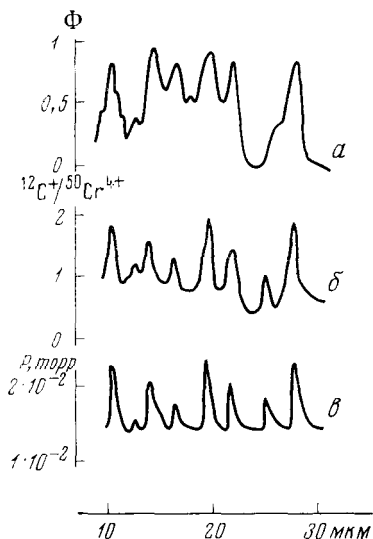


Рис. 2. Фотометрическая кривая микрофотографии верхних слоев хромового покрытия (Φ — почернение) (а); б — кривая зависимости относительного содержания углерода в хромовом покрытии от глубины, полученная с помощью масс-спектрометра с лазерным источником ионов; в — кривая изменения давления паров в системе в процессе образования верхних слоев хромового покрытия

лерод не обладает повышенной твердостью и механической прочностью и при шлифовке должен обрабатываться легче, а также, учитывая повышенную химическую стойкость карбида хрома к травителям, по сравнению с металлическим хромом (4), можно заключить, что широкие слои представляют в основном металлический хром с небольшим содержанием углерода и карбида (до 20% последнего), а узкие слои — в основном карбид хрома Cr_7C_3 . Сопоставление осциллограмм давления в процессе осаждения с характером образующегося слоя показывает, что относительно чистый хром образуется в условиях минимального давления продуктов распада, а карбид хрома образуется в условиях максимальной концентрации продуктов распада (рис. 2в).

Анализ электронно-микроскопических микрофотографий приводит к заключению, что дисперсность карбидной фазы гораздо выше, чем у хрома (размер зерен карбида имеет порядок 0,01 мкм, а размер зерен хрома порядка 0,2–0,4 мкм).

По-видимому, в процессе образования слоев карбида хрома определяющей стадией является хемосорбция продуктов распада и превращения с образованием карбида хрома, в то время как образование слоев хрома происходит за счет реакции распада адсорбированного бис-аренового комплекса-хрома и десорбции органических продуктов распада. Роль ад-

по толщине покрытия для одного и того же участка). Расчет содержания углерода в узких слоях дает величину 9,4 вес. % С, что соответствует формульному составу $\text{Cr}_{2,2}\text{C}$. Содержание углерода в широких слоях равно около 2,5 вес. %, что соответствует примерно Cr_3C . Ошибка анализа составляет 15–20%. Результаты показывают, что состав слоев с максимальным содержанием углерода близок к составу карбида хрома Cr_7C_3 ($\text{Cr}_{3,3}\text{C}$), а содержание углерода в широких слоях находится в пределах ошибки эксперимента. На дебаеграммах, полученных с измельченного в порошок покрытия, видны линии чистого хрома и карбида хрома состава Cr_7C_3 .

Для идентификации узких слоев были выполнены электронно-микроскопические исследования методом оттененных платиной угольных реплик поверхности многократно протравленного шлифа поперечного среза образца. Обнаружено, что узкие слои имеют профиль, возвышающийся над поверхностью широких слоев, что видно на рис. 1в, г по локализации теней (з) и по рельефу изогнутой от наблюдателя оттененной платиной угольной пленки, снятой с поверхности шлифа (е). Это свидетельствует о повышенной твердости узких слоев, по сравнению с широкими, а также о том, что травление узких слоев затруднено. Учитывая, что свободный уг-

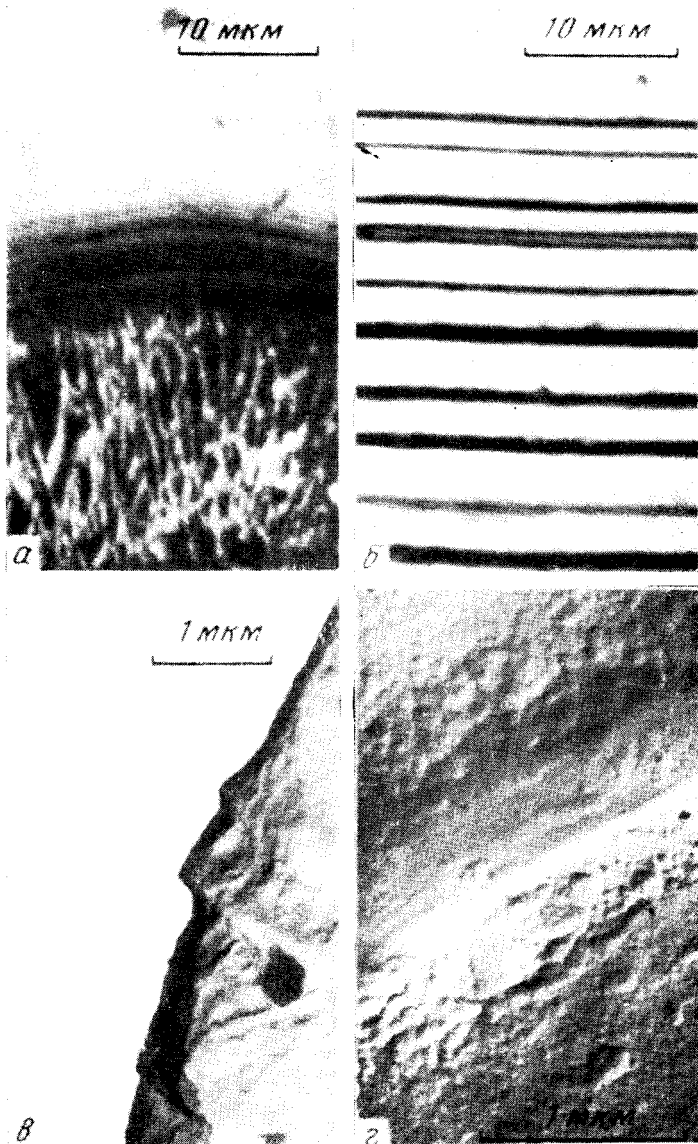


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов хромового покрытия, полученного в режиме понижения температуры (а) и в условиях ограниченной скорости откочки (б) (ММР-2Р); в — край изогнутой платиноуглеродной реплики, доказывающий выпуклость узких слоев; з — платиноуглеродная реплика с поверхности отдельной полоски карбида хрома

сорбции бис-арен-хрома (0) и продуктов распада в этих процессах очевидна, вследствие исключительной гетерогенности процесса термораспада хроморганического комплекса, приводящей к образованию беспористых покрытий и к непрерывности слоев в структуре покрытия, а также обнаруживается по появлению адсорбционных «цветов побежалости» при понижении температуры осажденного покрытия в атмосфере пара бис-арен-хрома (0) до 240°.

Не исключена важная роль изменения каталитической активности реакционной поверхности осажденного покрытия от состава и структуры твердой фазы, а также роль автокаталитических явлений в процессе термораспада бис-арен-хрома (0) и осаждения покрытий из паровой фазы (3).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
5 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов и др., *Металлоорганические соединения в электронике*, «Наука», 1972, стр. 104, 169. ² J. E. Knap, B. Pesetsky, F. Hill, *Plating*, v. 53, 772 (1966). ³ Г. А. Максимов, Н. В. Ларин, А. И. Сучков, *Тр. по хим. и хим. технол.*, Горький, в. 4, 139 (1973). ⁴ Е. И. Горгорани, *Канд. дисс.*, МХТИ, 1973. ⁵ В. В. Мельников, Г. А. Домрачев, *Тез. докл. V Международн. конгр. по металлоорганич. химии*, т. 1, № 60, М., 1971, стр. 153.