

MOCVD 法制备高温抗氧化铱涂层研究进展*

阎 鑫 张秋禹

(西北工业大学化学工程系,西安 710072)

文 摘 主要概述了用 MOCVD 法制备金属铱涂层的原理以及工艺参数对制备涂层的影响,并对铱做保护层的铱/铼喷管的寿命进行了预测。指出 MOCVD 法制备铱涂层的关键问题是沉积前驱体的选择、沉积工艺参数的优化,并对 MOCVD 法制备铱涂层的最新研究进展作了评述,指出了今后的研究发展方向。

关键词 MOCVD, 铱涂层, 高温, 抗氧化

Recent Progress in Preparation of High Temperature Oxidation-resistant Iridium Coating by MOCVD

Yan Xin Zhang Qiuyu

(Department of Chemical Engineering Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract The iridium coating as high temperature oxidation-resistant materials are used widely in aeronautics, astronauts and marine fields. The principle and preparation of iridium coating by MOCVD have been reviewed and the factors affecting the quality of iridium coatings and the service time of iridium coated rhenium thruster have been introduced. The latest progress, current difficulties (selection of precursors, optimization of factors for MOCVD, etc.) and developing trend in these fields have also been described.

Key words MOCVD, Iridium coating, High-temperature, Oxidation-resistant

1 引言

许多金属如 Mo、Re、W 等由于熔点高可用作火箭发动机、导弹巡洋舰涡轮机、汽车发动机等的基体材料,但是这些材料因不能够承受 1 500℃~2 000℃ 的高温氧化腐蚀而使它们的特性难以发挥。为了在 1 000℃ 以上还能保持这些难熔金属的特性,必须在它们表面制备致密的可抗高温氧化的涂层。通常用硅化物涂层能有效地抗高温氧化,这种涂层在高温

和低温下有很高的抗氧化性能,但在中间的温度范围内会在大气中分解。此外,这种涂层的线膨胀系数与高熔点金属基体相差较大,不断的周期性温度变化使涂层出现裂缝,当氧渗入其裂缝中后最终导致基体金属被氧化破坏^[1]。

金属 Ir 因具有很高的熔点(2 440℃)、低的氧渗透率,有其它金属所不及的化学惰性以及在高温下很强的阻挡氧和碳的特性,且具有很高的强度及较

收稿日期:2002-08-19;修回日期:2002-12-02

* 航空资助项目:00 G53 066

阎鑫,1976 年出生,博士研究生,主要从事功能无机材料制备研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

— 1 —

好的延展性,使得 Ir 涂层比现知的许多合金涂层和氧化物涂层更具有吸引力^[2]。金属 Ir 涂层还可用于导弹巡洋舰涡轮发动机、汽车及其它气体涡轮发动机的高温结构件表面,在航空、航天、航海等高新技术领域具有极大的应用前景^[3]。

通常,用水溶液、熔盐电镀等所获得的 Ir 镀层并不理想,不是应力太大、孔隙过多,就是镀层制备成本高,使 Ir 层的优良性能难以充分发挥^[4]。化学气相沉积法(CVD)^[5]是目前制备具有优异性能 Ir 涂层的有效方法之一,用 CVD 方法,通过控制沉积参数,不但可以沉积出致密、结合力良好的以及厚度可控的 Ir 金属涂层,而且可以不受基体形状的影响。其中,金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[6]方法不仅具有 CVD 方法的全部特征,而且由于以金属有机物为蒸发源,表现出许多独有的特点。如所用的先驱体为挥发性较高的金属有机化合物,活性较高,受热容易分解,故沉积过程中初始的挥发、金属有机源分解以及金属单质或其氧化物涂层形成均可在较低温度下完成,从而大大降低了 CVD 的操作温度;沉积组分可多元化;可在钢等热敏感基体上沉积,扩大基体材料选择范围,因而受到人们的广泛重视。本文着重讨论用 MOCVD 方法制备金属 Ir 涂层的原理、工艺过程及工艺特点,并指出了最新研究进展和存在的问题以及今后的发展方向。

2 MOCVD 方法制备金属 Ir 涂层基本原理及装置

MOCVD 法是近二三十年来发展起来的一项薄膜材料制备技术,它属于化学方法,是 CVD 方法的一种。MOCVD 方法制备金属 Ir 涂层^[7],是将石英管中的金属有机化合物(如乙酰丙酮铱)加热,使其升华成气态化合物,随载体气体一起流经用感应圈加热的基体(如 Mo 或 Re),产生热分解或还原反应,在基体材料表面生成 Ir 的沉积层。第一层形成在成核位置上,当基体被覆盖后,沉积层就在晶面上不断地增长到所需厚度。Ir 的沉积速率一般在 $3 \mu\text{m}/\text{h} \sim 20 \mu\text{m}/\text{h}$,沉积效率较高,可达 70% 左右。目前,Ir 的沉积只有美国的 Ultramet 公司、Lewis 研究中心和 JPL 实验室的 J. T. Harding 等人做过一些研究工作,他们能较成功地用 MOCVD 法制备 Ir 层。英国等国家虽也开展了这方面的研究,但未获成功。制备 Ir

涂层的 MOCVD 的装置如图 1 所示。

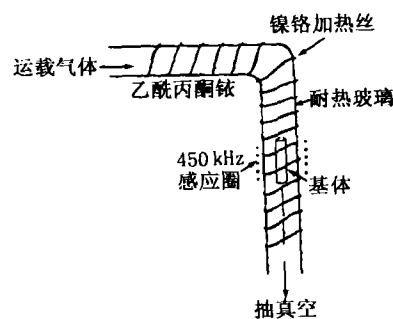


图 1 MOCVD 沉积铱膜装置图

Fig. 1 Schematic diagram of MOCVD apparatus for iridium coating

3 影响 MOCVD 制备 Ir 涂层的工艺参数

MOCVD 法制备 Ir 涂层成功与否取决于工艺参数的选择,包括金属有机源的选择与制备,基体的影响及温度控制、反应气体的浓度、比例、流动速率、压力等等。下面就几个最关键的参数进行讨论。

3.1 金属有机源的选择

作为 MOCVD 的金属有机源,它的物理化学性质直接影响沉积涂层的质量。一般要求^[8]易于合成与提纯、有适当的蒸气压、在室温下最好是液体、有较低的热分解温度、在容器内要能长时间稳定存在,至少 1~2 年内保证化学组分不会变化,毒性低与可接受的价格。同时具备这些条件的金属有机化合物很少,使用时需综合考虑各种因素进行选择。

从前多采用金属卤化物进行沉积,但铂族金属卤化物的气化和分解温度太接近以至于难以应用。Machin^[9]曾用 IrF_6 作铱源进行过沉积,但 IrF_6 在常温下不稳定,沉积速率太慢。也有人尝试过用水合三氯化铱、铱的羰基化合物、三烯丙基铱等进行沉积^[10],但发现它们也很不稳定,在化合物还未完全气化前就已经分解,以致在基体上得不到 Ir 的沉积层。也有人使用 Ir^{+1} 金属化合物作为铱源^[11],这些化合物包括 $(\text{MeCp})\text{Ir}(\text{COD})$ 、 $(\text{hfac})\text{Ir}(\text{COD})$ 、 $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu-\text{OMe})]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu-\text{OAc})]_2$ 和 $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\mu-\text{S}'\text{Bu})]_2$ 。在这些化合物中较常用的为 $(\text{MeCp})\text{Ir}(\text{COD})$ 、 $(\text{hfac})\text{Ir}(\text{COD})$,它们的蒸气压较高,而且在蒸气传送过程中非常稳定,但合成比较困难从而限制了它们的应用。

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

目前选择乙酰丙酮铱作为沉积 Ir 的初始原料已较成熟^[12],其分子式为 $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 。乙酰丙酮铱在常温下很稳定,是一种黄色的晶体粉末,有一定的升华和分解温度。在 260℃ 升华蒸气压达到 133.23 Pa;于 270℃ 真空状态下蒸发速率可达 $1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$;温度升到 290℃ 左右它会产生热分解,生成有金属光泽的 Ir。乙酰丙酮铱的合成较为困难,产率一般很低(5%~10%),目前在国际市场上可以买到,但价格昂贵,1998 年每克乙酰丙酮铱为 151 美金,Ir 含量为 39%。随后,针对三乙酰丙酮铱的挥发性较差问题,人们又合成 γ -卤代的乙酰丙酮铱化合物^[13],结果发现 γ -卤代的乙酰丙酮铱挥发性比乙酰丙酮铱要高,而且单取代的 γ -卤代乙酰丙酮铱的挥发性最高,引入的取代原子不影响原来的晶体结构。

3.2 基体的影响与温度控制

3.2.1 铱基体的制备及温度控制

美国 Ultramet 公司用 MOCVD 技术已经成功制备出低推力的 Ir 涂层/Re 基复合喷管,发动机燃烧室的工作温度可达 2 200℃。由于喷管不必再用燃料冷却而使发动机的比冲性能大幅度提高。用 CVD 方法沉积厚层 Re 也是很成功^[1,7],沉积方式与 Ir 的沉积类似。由 Cl_2 与 Re 反应生成 ReCl_5 的气态化合物在 1 200℃ 的基体上分解生成 Re,沉积到一定厚度后,Re 基体便制成。在 Re 基体上沉积 Ir 时发现,基体温度在 500℃~850℃ 时才可以获得银灰色的 Ir 层。当低于 500℃ 时,沉积速率太低;而当温度高于 850℃ 时,沉积层呈粉末状或片状剥落,由此确定基体的较佳温度为 700℃ 左右。在 700℃ 下得到的涂层外观均匀,金相显微镜下观察其表面是由紧密排列的小颗粒构成。

3.2.2 其它基体对铱涂层的影响

Ir 膜也可以在其它各种基体上沉积,文献^[14]详细考察了各种 Ir 沉积基体对 Ir 膜制备的影响,这些基体包括 SiO_2 、TiCN、 Ta_2O_5 、BST、 Al_2O_3 。结果表明基体对 Ir 膜的生长有十分重要的影响。基体不仅影响 Ir 膜生长速率,而且影响 Ir 膜的形貌特征,这主要是由于各个基体表面活性的不同造成的。例如 SiO_2 表面是非反应性的,而 Ir 膜表面是反应性的,结果在 SiO_2 表面沉积 Ir 膜时引发点的产生十分困难,一旦有 Ir 沉积,那么 Ir 膜再生长速率就增大。

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

在其它的基体如 TiCN,它与氧很容易反应,表面活性很大,所以在 TiCN 基体上 Ir 膜生长速率远大于在 SiO_2 基体上。基体对 Ir 膜的生长模式也有很重要的影响,在 BST、TiCN 基体上生长的 Ir 膜比在 SiO_2 基体上更为平滑,其解释为在 BST、TiCN 基体上具有二维生长模式,而在 SiO_2 基体上主要是三维生长模式占主要地位。

3.3 热处理及添加氧对涂层的影响

在制备 Re/Ir 喷管时,700℃ 沉积的 Ir 层呈银灰色,由 X 射线衍射分析得知该涂层并不是单纯的 Ir 层,与 Ir 共沉积的还有热分解反应的副产物——含碳化合物。把该样品在真空中升温到 2 400℃ 进行高温热处理可去除含碳化合物。结果表明,高温加热使 Ir 与 Re 相互扩散,形成一个中间扩散层,从而使结合更加紧密,在 Re 上得到了有银色金属光泽的、无孔隙并且结合力良好的 Ir 涂层。最近,日本的 T. goto 等人^[15]研究了氧对涂层的影响,研究发现添加少量氧对 Ir 和 Pt 等涂层的影响是很显著的。少量氧的添加会较大幅度地降低沉积速率,无氧情况下于 600℃ 沉积的 Ir 层是黑色的粉末状表面,与基体结合力较差;而当少量的氧以 $3 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的流速加入到载体气体中时,就可以获得银色金属光泽、表面光滑、结合力很好的 Ir 涂层。因此不用把基体加热到 2 400℃ 进行热处理,降低了对设备的要求。研究还发现在无氧情况下,可获得 Ir 的黑色纳米级颗粒涂层(在碳基体上),这种纳米级涂层比表面积大,催化活性高,这一研究结果无疑是很有价值的。

研究发现^[16],在 MOCVD 沉积 Ir 涂层的过程中,添加少量的氧气可以得到高纯净的 Ir 膜。分析表明,氧对于 Ir 前驱体中的有机配体有活化作用,从而降低配体的分解活化能,使沉积温度降低,而且有效阻止碳杂质化合物在 Ir 膜的渗入。

4 Ir 涂层的高温抗氧化效果及寿命预测

分析研究了 Ir 及 Ir/Re 合金在模拟工作环境(0.5% O_2)中的氧化速率^[17]。在 1 540℃ 的温度下材料的衰减速率分别是 $0.15 \mu\text{m/h}$ (Ir)、 $0.36 \mu\text{m/h}$ (Ir/20% Re)和 $58.1 \mu\text{m/h}$ (Ir/40% Re)。如果将氧气含量提高至 67%,Ir 和 Ir/20% Re 的衰减速率分别是 $0.86 \mu\text{m/h}$ 和 $2.43 \mu\text{m/h}$ 。这表明:(1)氧气含量对材料的衰减速率有重大影响;(2)Ir/20% Re 的氧

(下转第 9 页)

ization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991;113: 6 284 ~ 6 286

23 Nagy I P, Sike Laszlo, Pojman J A. Thermochromic composite prepared via a propagating polymerization front. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995;117: 3 611, 3 612

24 汪华林, 李海林, 吴东棟. 自蔓延高温合成的材料和工艺. *功能材料*, 1996;27(3): 206 ~ 212

25 师昌绪主编. *材料大辞典*. 北京: 化学工业出版社, 1994: 692 ~ 693

26 Charlot F, Gaffet E et al. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system. *Materials Science*

and Engineering, 1999; A262: 279 ~ 288

27 Gauthier V, Josse C, Bernard F et al. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process. *Materials Science and Engineering*, 1999; A265: 117 ~ 128

28 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986: 34 ~ 49

29 许兴利, 韩杰才, 杜善义. 自蔓延高温合成理论研究进展(一). *功能材料*, 1997;27(6): 493 ~ 497

(编辑 任涛)

(上接第3页)

化衰减速率明显高于纯 Ir, 因此将 Ir/Re 复合喷管寿命极限设置在 Ir 涂层内表面 Re 的浓度为 20%。另外, 2 200℃循环氧化实验结果表明纯 Ir 的衰减速率为 1.35 μm/h。基于以上试验结果和扩散系数计算值, 预测 Ir 涂层/Re 基复合喷管的寿命为 17 h 左右。这个寿命估计似乎有些保守, 因为已有一个 22 N 的发动机在 2 200℃试验运行 17 h 而没有任何破坏的迹象。准确的寿命预测需对涂层材料的氧化速率和机制作进一步的研究。

5 结束语

各个国家都投入大量的科研力量来攻关耐高温抗氧化 Ir 涂层的研究, 到目前为止, 只有少数国家能够使用 MOCVD 法制备出完好的 Ir 涂层, 而且对制备工艺保密, 特别是以 Re 为基体, Ir 为保护涂层的复合喷管研究。今后人们将加大对 MOCVD 法中各个关键因素的研究, 这其中包括开发新型的金属有机源, 从而得到更为理想的 Ir 前驱体, 进一步改善沉积效率; 同时对沉积工艺参数作更深入的研究, 提高 Ir 涂层的沉积速率, 得到高质量的 Ir 涂层。随着研究的进一步深入, 最终将得到综合性能更为良好的 Ir 涂层。

参考文献

1 胡昌义, 邓建国, 高逸群. CVD 铱涂层/铼基复合喷管研究进展. *宇航材料工艺*, 1998;28(3): 7 ~ 10

2 胡昌义, 李靖华. 化学气相沉积技术与材料制备. *稀有金属*, 2001;25(5): 364 ~ 368

3 Schneider S J. High-temperature thruster technology for spacecraft propulsion. 1AF-91-54, 1991: 16 ~ 26

4 JP, 11-302 837, 1999

5 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料. 北京: 科学出版社, 1984: 178 ~ 213

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

6 钱延龙, 陈新滋. 金属有机化学与催化. 化学工业出版社, 1997: 84: 106

7 郭珊云, 周光月, 陈志全. 铂族金属化学气相沉积. *贵金属*, 2000;21(4): 49 ~ 53

8 包定华. 用金属有机化合物制备铁电薄膜: 工艺及进展. *硅酸盐通报*, 1994;16(5): 48 ~ 54

9 Machlin B A, LeMar P A. Development of improved methods of depositing iridium coating on graphite. AD 843 766, 1968: 67 ~ 82

10 Philippe Serp, Roselyne Feurer, Philippe Kalek et al. A new MOCVD iridium precursor for thin films deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 2001;7(2): 59 ~ 62

11 Yao Lun Chen, Chao Shiuian Liu, Yun Chi et al. Deposition of iridium thin films using new Ir^I CVD precursors. *Chemical Vapor Deposition*, 2002;8(1): 17 ~ 20

12 Morozoua N B, Semyannikov P P, Sysoev S V et al. Saturated vapor pressure of iridium(III) acetylacetonate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000;60(2): 489 ~ 495

13 Isakova V G, Baidina I A, Bmorozova N et al. γ-halogenated iridium acetylacetonate. *Pol-yhedron*, 2000;19(9): 1 097 ~ 1 103

14 Sun Y M, Endle J P, Smith K et al. Iridium film growth with tris-acetylacetonat: oxygen and substrate effects. *Thin Solid Films*, 1999;346(1/2): 100 ~ 107

15 Goto T, Vargas R, Hirai T. Preparation of iridium and platinum films by MOCVD and their properties. *Journal De Physique IV*, 1993;3(c3): 297 ~ 302

16 Endle J P, Sun Y M, Nguyen N et al. Iridium precursor pyrolysis and oxidation reactions and direct liquid injection chemical vapor deposition of iridium films. *Thin Solid Films*. 2001;388(1/2): 126 ~ 133

17 Wooten J R, Lansaw P T. High-temperature, oxidation-resistant thruster research. NASA CR-185 233, 1990: 282 ~ 292

(编辑 马晓艳)

— 9 —