2011

February

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.01.017

# 羰基钨的应用及研究重点\*

张小锋 $^{1}$ , 刘维良 $^{1,2}$ , 郭双全 $^{3}$ , 葛昌纯 $^{2,3}$ 

- (1. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333000; 2. 北京科技大学 核材料研究所, 北京 100083;
- 3. 西南交通大学 材料科学与工程学院,成都 610031)

摘 要: 羰基钨是金属钨与羰基所形成的配合物,它能在较低的温度下挥发和解离,通过控制羰基钨的热解方式、解离时间、气氛等可以制备出各种新型材料,羰基钨在新材料的合成和制备中发挥着十分重要的作用。文中介绍了利用羰基钨制备微米、纳米级粉体、薄膜、异形件的研究进展,阐述了羰基钨热解的原理,并对羰基钨在羰基钨复合膜材料、大型钨器件等方面的应用进行了展望。

关键词: 羰基钨; 钨粉; 钨涂层

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)01-0073-06

## The Application of Tungsten Hexacarbonyl and Research Emphases

ZHANG Xiao-feng<sup>1</sup>, LIU Wei-liang<sup>1, 2</sup>, GUO Shuang-quan<sup>3</sup>, GE Chang-chun<sup>2, 3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen Jiangxi 333001; 2. Institute of Nuclear Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 3. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

**Abstract:** Tungsten hexacarbonyl is a coordination compound consisting of tungsten and carbonyl. It can be evaporated and dissociated at a very low temperature. Tungsten hexacarbonyl is very important to prepare advanced material by controlling dissociation way, time, atmosphere, and so on. In this paper, the recent progress of tungsten powder, films and device is reviewed. The principle of thermal dissociation of tungsten hexacarbonyl is described. Besides, the future development of tungsten hexacarbonyl composite films, large–scale tungsten device is also prospected.

Key words: tungsten hexacarbonyl; tungsten powder; tungsten coating

#### 0 引 言

羰基钨在室温下为无色粉末,具有低温下易分解和挥发(熔点150°C)且在原子级别上反应等特性,在新材料的合成与制备中已成为一个研究热点。通过对羰基钨热解工艺的控制,可制备出零维(纳米、微米级钨粉),一维(针状、丝状材料),二维(薄膜材料),三维(丸、包覆、梯度、空芯材料)<sup>[1-2]</sup>。以上这些钨材料在航空、航天、化工、机械、核能等领域有广泛的应用如导弹烧蚀舵、单晶生长隔热屏、稀土冶炼产品收集器、真空元器件触发开关电

收稿日期: 2010-11-25; 修回日期: 2010-11-29

基金项目: \*国家磁约束核聚变能研究专项 (2010GB109000)

作者简介: 张小锋(1986—),男(汉),江西省吉安人,硕士生。

极、ITER(国际热核实验堆)第一壁材料等[3-5]。

文中针对近些年来国内外学者采用羰基钨制备微米、纳米钨粉、钨薄膜和异形件的研究做一综述。介绍了羰基钨在各个领域的应用,阐述了羰基钨应用的基本原理,并对羰基钨的研究方向做一展望且提出一些研究新思路。

## 1 用羰基钨制备钨粉

以羰基钨为前驱体制备的钨粉和其它方法相 比具有纯度高、球形度好、合成温度低等特点,因 此被广泛用于制备与合成各种钨的粉体材料。

## 1.1 微米级钨粉的制备

用羰基法制备钨粉的原理是利用羰基钨在大气

压力和温度一般为350~1000 ℃的条件下通过热解处理,热解产物主要为W和CO<sup>[6]</sup>。在热解过程中一般以氩气或氦气作为载气,工业氢气作为净化气体对热解装置进行净化,通过此方法可以获得微米级、亚微米的钨粉<sup>[7-8]</sup>。

有学者通过控制羰基钨在350 ℃发生热解,能得到平均粒径为2~4 μm的钨粉,钨粉的微观形貌不光滑呈现凹凸不平和薄细鳞片粉粒,其中钨粉中含有C和O<sup>[9]</sup>。当热解温度为400 ℃时,钨粉的形貌有较大的改变,大部分钨粉为球形且钨粉的粒径会下降,但钨粉中还是存在C和O。为了除去钨粉中的C和O,把钨粉放入用H₂净化过的管式炉或沸腾炉中于800 ℃左右进行辅助退火处理,退火后的钨粉C和O的含量将降低<sup>[10]</sup>。

在热解羰基钨制备钨粉的过程中,随着热解温度的增加,钨粉中C和O均会降低。若在弱氧化气氛中热解羰基钨,可使最终制备的钨粉的C含量降低;若在氢气气氛中热解,钨粉的C含量则不会降低[11]。目前有一种简单可靠的热处理方法就是在湿氢气中进行脱碳热处理,之后再用纯净干燥的氢气进行脱氧处理[12]。

## 1.2 纳米钨粉的制备

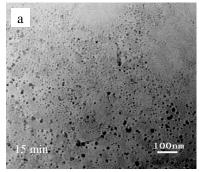
金属纳米钨粉由于技术和功能上的重要性,近年来,已得到深入的研究。这些纳米钨粉与块体材料相比往往具有不同寻常的电学、光学、磁学、催化化学等特性。纳米钨粉作为一种功能性材料已大量应用于摄影、催化、生物标签、光学、表面增强等领域<sup>[13-15]</sup>,如国防、航空航天中的电子产品、发动机部件等。纳米钨粉大量运用使得纳米钨粉的需求量一直在增加<sup>[16-17]</sup>。

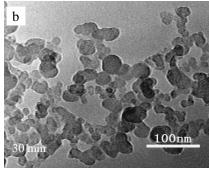
制备纳米钨粉一般采用化学方法(如MOCVD),

这是由于该方法易于操作和易于工业化生产而被 广泛运用。合成纳米钨粉有几种方法,如EEW(电 子爆炸法)、HEB(高能球磨法)、SHS(自蔓延高温合 成法)、PVD(物理气相沉积法)等,与其它方法相比 MOCVD(有机金属气相沉积)是一种非常有效的方 法<sup>[18-19]</sup>。采用MOCVD方法,纳米钨粉的尺寸和形 状可以通过调节工艺进行控制,如调节表面活性剂 的量、反应物的摩尔比、热解时间、热解温度等<sup>[20]</sup>。

Prasanta Kumar等人[21]在加入混合表面活性剂 油酸和三辛基氧化磷的条件下,以氩气为载气对羰 基钨进行热解,他们发现钨粉的大小主要取决于热 解时间和混合表面活性剂的溶度。当混合表面活性 剂的溶度一定时,热解温度为160 ℃,热解时间从 15 min增加到60 min时,钨粉的粒径从15 nm增加到 28 nm, 因此热解时间对纳米钨粉的粒径有很大的 影响,如图1所示。在反应时间、热解温温度等参 数一定时,从图2(a)可看出,在没有表面活性剂的 条件下,制备出的纳米钨粉已发生团聚,钨粉的粒 径较大,此时的平均粒径为45 nm。当热解加入混 合表面活性剂油酸与辛基氧化磷为1:1,溶度均为 6 mmol时,制备出的钨粉不发生团聚,钨粉平均粒 径为25 nm,如图2(b)所示。当混合表面活性剂油酸 与辛基氧化磷比为1:1,溶度为12 mmol时,钨粉则 又会发生少量的团聚, 粒径有所增加, 平均粒径为 30 nm, 如图2(c)所示。因此随着热解反应表面活性 剂的增加,钨粉粒径会降低;但表面活性剂过多, 则钨粉的粒径会增加。热解后钨粉为非晶态,如果 在氩气的气氛下于800 ℃退火能使钨粉晶化。

纳米钨金属在半导体中的应用也很广,如被制作成电子俘获层以实现信息存储的功能。金属钨与 其它金属相比,具有更好的耐热性和耐酸性,而且





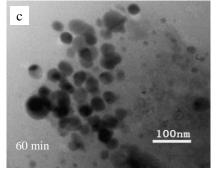
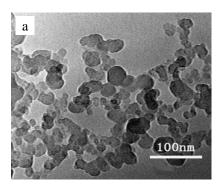
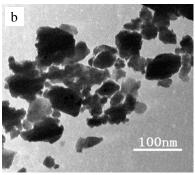


图 1 羰基钨不同热解时间的TEM图片[21]

Fig.1 TEM images of the synthesized nanoparticles after different time pyrolyzed [21]





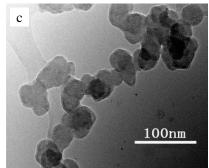
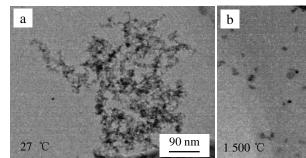


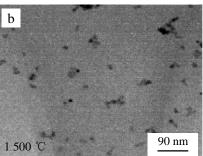
图 2 添加表面活性剂时纳米钨粉的 TEM 图 [21]

Fig.2 TEM images of the synthesized tungsten nanoparticles with different surface active agent [21]

在后续的加工过程中结构也较稳定<sup>[22]</sup>。如今制备纳米级钨粉的一个难点是制备具有粒径分布均匀、球形度高等特点的钨粉。利用传统的蒸发/冷凝方法很难制备符合要求的纳米钨粉,一是由于在制备过程中需要蒸发钨,而钨的熔点为3 410 ℃,熔融较困难;二是此方法制备的钨粉球形度不高。有学者利用真空电子束蒸发技术进行制备纳米钨粉,在制备过程中要有气氛存在,但此时载气会影响钨粉的粒径,制备出纳米钨粉粒径分布不均。在有载气的情况下通过激光熔融钨使钨蒸发再冷凝,不断地改变和优化各个试验参数,但效果还是不佳<sup>[23]</sup>。Martin H. 等人<sup>[24]</sup>通过以高纯氮气(纯度大于99.998%),用恒

温器控制使羰基钨在温度为70℃左右升华,然后载气把羰基钨蒸汽通过1000℃的裂解炉,使羰基钨裂解,自由钨原子释放出来,当钨蒸汽过饱和时就凝结成纳米钨粉,钨粉的粒径分布在10~60 nm,再通过1500~1750℃高温退火处理,使钨粉转变成纳米单晶。从图3(a)可看出,钨粉不退火时(27℃)钨粉发生了团聚,球形度不高、粒径分布不均;当退火温度为1500℃时,钨粉的粒径约25 nm,钨粉没有发生团聚、结块等现状但钨粉球形度不高如图3(b)所示;当退火温度为1750℃时钨钨粉没有发生团聚,钨粉结晶程度比1500℃要好且钨粉的粒径分布均匀、球形度较高如图3(c)所示。





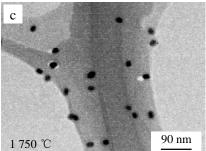


图 3 不同退火温度钨粉的透射电镜图片[24]

Fig.3 TEM images of W particles in various different annealing temperatures [24]

### 2 用羰基钨制备薄膜、异形件

目前在不同基体上制备钨薄膜时,大部分还是通过传统CVD的方法,即采用H<sub>2</sub>还原钨的卤化物(如WF<sub>6</sub>、WCl<sub>6</sub>)来制备,该方法对设备腐蚀性大、沉积效率低、成分较高,反应后尾气毒性大且处理复杂<sup>[25]</sup>。而利用羰基钨采用金属有机气相沉积(MOCVD)在某种程度上克服了以上缺点,因此备受人们的青睐。羰基钨已被运用于大规模集成电

路中的磁性材料、光电子材料薄膜的制备。羰基钨化学性质不稳定,通常在150 ℃左右就发生解离,生产W和CO气体,由于羰基钨解离反应是在原子级别上进行的,而且通过控制羰基金属的解离气氛也极易形成钨的氧化物如WO₃等<sup>[26]</sup>。利用羰基钨制备钨薄膜与传统方法相比具有沉积温度低、沉积速度快,沉积膜致密度高、均匀性好等特点。

#### 2.1 用羰基钨制备薄膜

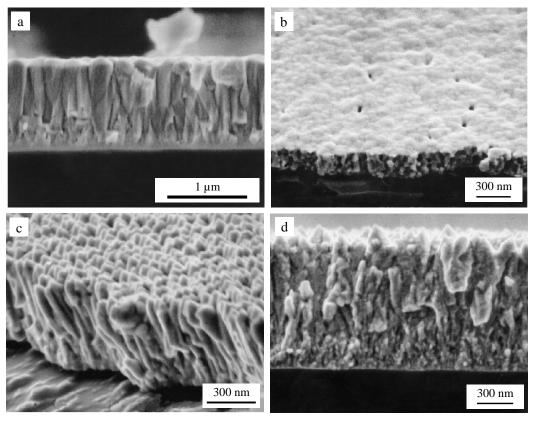
利用羰基钨采用MOCVD法制备钨涂层与其它方法相比具有以下特点:①通过调整混合气体的摩尔比例可以调节薄膜的成份比例;②成膜面积大,沉积温度低;③薄膜的厚度可调节且均匀;④通过气源切换,可沉积复合薄膜或梯度膜;⑤沉积的薄膜纯度高;⑥可制得亚稳态结构薄膜<sup>[27]</sup>。

章娴君<sup>[28]</sup>和Gesheva K A等人<sup>[29]</sup>利用MOCVD的方法,在氧化铝陶瓷基片上以Mo(CO)。和W(CO)。为源,通过调节两种物源蒸汽溶度比、流量大小和基片的温度,制备了具有超微粒结构的Mo/W合金多晶膜材料。再经过稳定退火,该薄膜材料不仅有超模量、超硬度的优良性能,而且还具有稳定的电子物理特性。Leeni H<sup>[30]</sup>,Donald J<sup>[31]</sup>等人发现利用羰基钨制备的钨薄膜的电阻率比块体材料低很多,但通过羰基钨制备的钨薄膜有少量的C和O存在,这是由于在热解羰基钨时在基体表面产生CO,此时游离的C和O会与基体结合,在薄膜的沉积过程中沉积在薄膜中。在制备半导体薄膜材料时,采用

钨的卤化物制膜一个致命的缺点就是反应物具有腐蚀性,反应物会与半导体基体如Si基体发生强烈的反应而使基体失效<sup>[32-33]</sup>。

Lai Ken K等人<sup>[34]</sup>利用羰基钨采用MOCVD方法于低压条件下在Si基体上沉积钨薄膜,他们发现薄膜的化学纯度、电阻率、晶相、微观结构主要取决于基体温度。当热解温度为375℃时,薄膜中W、C、O的原子数分数分别为80%、15%、5%,主要晶相为β-W,电阻率大于1000μΩ·cm,薄膜微观结构如图4(a)所示。薄膜在900℃真空退火β-W相转换成α-W相,电阻率为19μΩ·cm,且α-W相薄膜分布着任意方向的微孔(小于100 nm),如图4(b)所示。当沉积温度为540℃时,薄膜成分中含α-W大于95%,电阻率为18~23μΩ·cm,微观结构如图4(c)所示。再900℃真空退火,电阻率降至10μΩ·cm且钨薄膜为柱状结构如图4(d)所示。

根据以上得知:热解温度发生变化时,薄膜的 化学纯度、电阻率、微观结构均发生了变化。



(a) 热解温度375 ℃, 2.4 Pa (b) 900 ℃退火30 min (c) 沉积温度540 ℃, 2.0 Pa (d) 900 ℃退火30 min 图 4 在不同沉积参数下的钨薄膜SEM图<sup>[34]</sup>

Fig.4 SEM images of w films at different deposition parameters [34]

### 2.2 用羰基钨制备薄壁异形件

钨是现代化工业中一种不可或缺的材料, 但由 于其熔点高、硬度高、脆性大等特点,对于制取具 有复杂形状的异型薄(厚)壁的致密难熔钨制品,采 用常规的粉末冶金及机械方法很难加工成型,这大 大限制了钨在机械加工、航空航天等高新技术领域 的应用。如在蓝宝石的制备过程中需要在一个无缝 的室内生长, 目前所使用的室内空间的隔热屏都是 通过钨板铆接而成,此空间存在缝隙且有传热缺 陷,因此将来希望被密闭钨器件取代。如今钨异形 件是通过羰基钨采用MOCVD的方法,首先在一定 温度下热解羰基钨, 使钨沉积在一种物质上, 固定 成型后再通过化学方法将被沉积基体分解,从而形 成钨外壳。但它也有自身的缺点, 如参与反应的气 源和反应后的余气都有毒性且很难沉积厚度较大 的膜,而且被沉积基体不能再进行磨削加工,如何 防止热处理畸变也是今后一个所要克服的难题[35]。

# 3 羰基钨应用与研究展望

采用羰基钨制备纳米钨粉一直是研究的热点,但在工业化制备钨粉时,钨粉的粒径分布不均、球形度不高,钨粉在后期的保存过程中会发生吸潮等现象。在保证钨粉性能的前提下怎么从实验室走向工业化生产是今后制备纳米钨粉的研究方向。

在羰基钨制膜方面,羰基钨的复合薄膜材料、 梯度薄膜材料将会是今后的研究重点,如羰基钨与 高分子材料复合、羰基钨与无机材料复合。利用羰 基钨在碳纤维表面沉积钨薄膜运用在雷达或电子 产品上,可以明显提高的雷达的抗干扰性和电子产 品的电磁屏蔽性。羰基钨复合材料的应用会越来越 广,将来另外一个重要应用就是用于ITER中的面向 等离子材料如在铜或不锈钢基体上制备钨涂层。钨 与聚变堆中等离子体良好的兼容性已经得到证实, 同时钨具有高熔点、不与氚发生共沉积和低腐蚀率 等特点,因此钨被选为最佳的面向等离子材料<sup>[36-37]</sup>。 在利用羰基钨制备钨的异形器件方面,如今的技术 水平限制在做小器件,做大型器件还不成熟,因此 它也会成为以后的研究难点与热点。

#### 参考文献:

- [1] 柳学全. 羰基金属的性质、合成及其在功能材料中的应用 [J]. 功能材料, 2008, 5(1): 12-15.
- [2] Tokunanga K, Yoshida N, et al. Behavior of

- Plasma–sprayed tungsten coatings on CFC and graphite under high heat load [J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 266-269: 1224-1229.
- [3] Majetich SA, Jin Y. Magnetization directions of individual nanoparticles [J]. Science, 1999, 284(13): 470-473.
- [4] Zarur A J, Ying J Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion [J]. Nature 2000, 403(6765): 65-67.
- [5] Stephan L, Mostafa A, et al. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots andnanorods [J]. J Phys Chem B, 1999, 103(40): 8410-26.
- [6] 王炳根.用羰基法制取钼(钨)粉 [J]. 中国钨业, 1994, 18(3): 7-9.
- [7] Jose H, Hodak A H, Gregory V H. Photophysics of nanometer sized metalparticles: electron–phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(43): 9954-65.
- [8] Gledison S F, Alexandre P U, Paulo F P, et al. The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir<sup>0</sup> and Rh<sup>0</sup> nanoparticles: efficient catalysts for the hydrogenation of arenas [J]. Chem Eur J., 2003, 9: 3263-3269.
- [9] Pileni M P. Ferrite magnetic fluids: a new fabrication method and magnetic properties of nanocrystals differing by their size and composition [J]. Adv. Funct.Mater., 2001, 11(5): 33-36.
- [10] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, et al. Plasmonics a route to nanoscale optical devices [J]. Adv Mater, 2001, 13: 1-5.
- [11] Tamura S, Liu X, et al. High-temperature properites of joint inerface of VPS-tungsten coated CFC [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333 : 711-716.
- [12] Tomohiro M, Akira A, Kiichiro Y, et al. Efficient catalysts for the hydrogenation of arenas [J]. Chem Eur J, 2009, 15(23): 6953-6963.
- [13] Keker M. The scattering of light and other electromagnetic radiation [M]. NewYork: Academic Press, 1969.
- [14] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles [M]. New York: Wiley, 1983.
- [15] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal

- clusters [M]. Berlin: Springer, 1995.
- [16] Pileni M P. Ferrite magnetic fluids: a new fabrication method and magnetic properties of nanocrystals differing by their size and composition [J]. Adv Funct. Materials, 2001, 11(5): 323-36.
- [17] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface enhanced raman scattering [J]. Science, 1997, 275:1102-6.
- [18] Wernersson L E, Litwin A, Samuelson L, et al. Performance and design of vertical, ballistic, heterostructure field—effect transistors [J]. Jpn. J.Appl. Phys. 1997, 36: 1628.
- [19] Kamat P V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(32): 7729-44.
- [20] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, et al. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices [J]. Adv Mater, 2001, 13: 1501-5.
- [21] Prasanta Kumar Sahoo, Kalyan Kamal S S, et al. Synthesis of tungsten nanoparticles by solvothermal decomposition tungsten hexacarbonyl [J]. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, 27: 784-791.
- [22] Thomas Straub, Matti Haukka. et al. Synthesis and molecular structure of (g<sup>5</sup>–pentamethyl– cyclopentadienyl) (g<sup>5</sup>–cyclopentadienyl) hexacarbonyl molybdenum tungsten [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2005, 690: 674-677.
- [23] 聂磊. 钢研成功破解"难熔金属成型技术"难题 [N]. 海淀报, 2010-3-18(第 225 期).
- [24] Martin H. Magnusson, Knut Deppert, et al. Single-crystalline tungsten nanoparticles produced by thermal decomposition of tungsten hexacarbonyl [J]. J. Mater. Res., 2000, 15(7): 1564-1568.
- [25] Richard Sniatynsky, David L. Ceden. A density functional theory benchmark of the formation enthalpy and first CO dissociation enthalpy of hexacarbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2004, 711: 123-131.
- [26] Xenidou T C, Koukou M K. Computational analysis of horizontal cold wall CVD reactors at lowpressure: application to tungsten deposition from pyrolysisof W(CO)<sub>6</sub> [J]. J. Phys. ZVFrance, 2001, 11.
- [27] 聂俊辉, 李一. 羰基金属复合材料的研究与应用 [J].

- 粉末冶金工业, 2008, 18(2): 46-52.
- [28] 章娴君, 王显祥. 羰基金属气相沉积方法进行 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基片表面合金化研究 [J]. 西南师范大学学报(自然 科学版), 2002, 27(4): 521-523.
- [29] Gesheva K A, Abrosimova V, Beshkov G D. CVD car-bonyl thin films of tungsten and molybdenum and their silicides a good alternative to CVD fluoridetungsten technology [J]. Journal de Physique IV(Coloque), 1991, 1(2): 865-71.2.
- [30] Leeni Hirsivaara, Matti Haukka. Intramolecular hydrogen bonding and cation p-interactions affecting cis-trans isomerization in tungsten hexacarbonyl derivatives of 2-pyridyldiphenylphosphane and triphenylphosphane [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2000, 3: 508-510.
- [31] Donald J. Darensbourg, Brian J. Frost, Agnes D.. Coordination chemistry, structure, and reactivity of thiouracil derivatives of tungsten (0) hexacarbonyl: A theoretical and experimental investigation into the chelation/dechelation of thiouracilvia CO loss and addition [J]. American Chemical Society, 1999, 38(2): 4715-4723.
- [32] Yusuke Tamenori, Kazushige Inaoka, et al. Dissociative photoioniztion of hexacarbonyl tungsten in the range 30–120eV [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1996, 79: 503-506.
- [33] Mika Suvanto, Tapani A. Pakkanen. Tungsten hexacarbonyl on alumina controlled deposition from gas phase [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 166: 105-113.
- [34] Lai Ken K, Lam H Henry. Tungsten chemical vapor deposition using tungsten hexacarbonyl: microstructure of as-deposited and annealed films [J]. Thin Solid Films, 2000, 370: 114-121.
- [35] 赵峰, 杨艳丽. CVD 技术的应用进展 [J]. 热处理, 2009, 24(4): 7-10.
- [36] 张小锋, 刘维良, 郭双全, 等. 聚变堆中面向等离子体 材料的研究进展 [J]. 科技创新导报, 2010, 3: 118-119.
- [37] 郭双全, 葛昌纯, 周张健. 聚变堆装置中面向等离子体材料钨涂层研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(2): 93-97.

作者地址:北京市海淀区学院路 30 号 北京科技大学 特陶中心 100083

Tel: (010) 62334951

E-mail: zhangxiaofeng1986@126.com