

氢气浓度对常压化学气相沉积 ZrC 涂层的影响

李国栋, 郑湘林, 熊翔, 孙威

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用 $ZrCl_4-CH_4-H_2-Ar$ 体系在 C/C 材料基体上进行常压化学气相沉积(APCVD)制备碳化锆(ZrC)涂层。通过 X 射线衍射技术(XRD)和扫描电镜(SEM)对不同 H_2 浓度下制备的 ZrC 涂层进行分析。对 H_2 在沉积过程中的作用机制进行了讨论。结果表明: H_2 浓度对涂层的相组成、晶体的择优取向和结构形态有重要影响; 无 H_2 或 H_2 浓度较低时, 涂层含有大量的热解碳, 由 ZrC 和碳两相组成, 涂层呈多孔颗粒状; 当 H_2 浓度(体积分数)增加到 30% 以上时, 涂层的相成分变为单一 ZrC 相; 当 H_2 的浓度增加到 90% 时 ZrC 晶体取向由(111)、(200)转变为强烈的(220)择优取向, 晶粒形貌变为纳米针状。

关键词: ZrC 涂层; 常压化学气相沉积; H_2 浓度; 择优取向

中图分类号: TQ134.1

文献标志码: A

Effect of hydrogen concentration on preparation of ZrC coating by APCVD

LI Guo-dong, ZHENG Xiang-lin, XIONG Xiang, SUN Wei

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Zirconium carbide (ZrC) coatings were prepared on carbon-carbon composites substrates by means of atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD). $ZrCl_4-CH_4-H_2-Ar$ system was used in this deposition process. And the effect of different hydrogen concentration on coating properties was studied by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The mechanism of hydrogen in the deposition process was also studied. The results show that the coating phase composition, preferential growth and structure morphology change significantly as the hydrogen concentration increasing. With pure argon or less hydrogen, ZrC coating is porous, which is made up of ZrC and C two-phase, and is contained by lots of pyrocarbon. When the hydrogen concentration reaches more than 30%(volume fraction), there is only ZrC phase in the coating. When the hydrogen concentration reaches 90%, ZrC crystal preferential growth changes from (111) plane and (200) plane to intensive (220) plane, and the crystal morphology turns into nano-needle-like morphology.

Key words: ZrC coatings; atmospheric pressure chemical vapor deposition; H_2 concentration; preferential growth

C/C 复合材料的起始氧化温度为 370 , 高于 500 会迅速氧化, 使其强度大幅降低甚至丧失, 极大地制约了该材料的进一步应用。相关研究表明^[1-3], 在 C/C 复合材料表面制备抗氧化涂层能有效提高其抗氧化和耐烧蚀性能。在使用温度高于 1 800 的高温环

境下, 常用涂层材料有 HfC、TaC、ZrC、NbC、HfB₂、ZrB₂ 和 TaB₂ 等难熔金属碳化物和硼化物^[4-6]。其中 ZrC 的熔点高(3 540), 高温力学性能优异, 化学性能稳定, 与 C/C 材料基体化学物理相容性好, 成本低, 是 C/C 材料理想的高温涂层材料。

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA03Z110); 国家自然科学基金创新研究群体项目 (50721003); 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2011CB605805);

收稿日期: 2009-03-09; 修订日期: 2010-04-07

通信作者: 李国栋, 教授; 博士; 电话: 0731-88836864; E-mail: lgd63@163.com

目前, ZrC 涂层的制备方法有磁控溅射、脉冲激光沉积(PLD)、化学气相沉积(CVD)等^[7-10]。由于 CVD 工艺制备 ZrC 涂层具有沉积速率高、膜层均匀、附着性好等优点而得到广泛应用。CVD 法制备的 ZrC 涂层的结构与性能取决于诸多因素, 包括沉积温度、系统压力、反应物浓度、气体流量比、沉积时间以及基体类型等^[11-15]。其中, H₂ 浓度对涂层的成分、结构、形貌与性能有非常重要的影响。如黄浩等^[16]采用 CVD 工艺在 CH₃SiCl₃-Ar-H₂ 体系下制备 SiC 涂层中指出: H₂ 浓度可以影响涂层结构、表面致密性。王辉等^[17]采用热丝化学气相沉积工艺(HFCVD)在 SiH₄-CH₄-H₂ 体系中制备 SiC 薄膜时, 发现 H₂ 浓度可以影响薄膜晶粒的择优生长和表面微观形貌。但采用常压化学气相沉积(APCVD)制备 ZrC 涂层的相关研究未见报道。本文作者采用 APCVD 工艺, 以 ZrCl₄-CH₄-H₂-Ar 为反应体系沉积 ZrC 涂层, 研究 H₂ 浓度对 ZrC 涂层的相成分、结构形貌和择优生长的影响。

1 实验

本实验在小型立式电磁感应加热反应炉中进行, 基体为 C/C 复合材料。锆源为 ZrCl₄ 固体粉末, 经特制的螺旋送粉装置由反应炉上方加入, 同时通入 CH₄、H₂ 和稀释气体 Ar 混合反应气体进入反应区间, 反应生成物在 C/C 复合材料基体上沉积。

ZrCl₄-CH₄-H₂-Ar 体系常压化学气相沉积 ZrC 的工艺如下: 沉积温度为 1 600 ℃, 不抽真空, 控制 CH₄ 流量和(H₂+Ar)总流量沉积 180 min。通过调节 H₂ 和 Ar 流量占总流量的比例来改变体系中 H₂ 的浓度, 其中 $[F_{H_2}/(F_{H_2}+F_{Ar})]$ 为 H₂ 的浓度, $F(H_2)$ 为体系中 H₂ 的体积流量, F_{Ar} 为体系中 Ar 的体积流量。本实验选择在 H₂ 浓度(体积分数)分别为 0、15%、30%、50%和 90% 的条件下进行沉积。

采用日本理学 D/max2550VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相成分和 ZrC 晶粒的择优生长; 用扫描电子显微镜(SEM)观察 ZrC 涂层表面和断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 H₂ 浓度对涂层相组成的影响

图 1 所示为不同 H₂ 浓度下 ZrC 涂层的 XRD 谱。从图 1 可以看出: 当 H₂ 浓度为 0, 即化学反应体系中

缺少 H₂ 时, 涂层 XRD 谱中除了有 ZrC 的衍射峰外还有 C 的衍射峰, 而且 C 峰的强度较大, 说明涂层由 ZrC 和 C 两相组成且 C 的含量比较大。同时 C 的衍射峰形较宽, 有可能形成非晶碳; 当 H₂ 浓度为 15% 时, C 峰的峰值强度明显减弱, 涂层中的 C 含量减少; 而当 H₂ 浓度达到 30% 时 C 峰基本消失; 当 H₂ 浓度为 50% 和 90% 时, 涂层由单一 ZrC 相组成。实验结果表明: H₂ 浓度可以改变 ZrC 涂层的相成分, 且随体系中 H₂ 浓度的增加到 30% 以上时, 涂层的相成分由 ZrC 和 C 两相逐渐变为单一 ZrC 相。扫描电镜背散射图象观测和元素面扫描分布也证实这一实验结果。

2.2 H₂ 浓度对 ZrC 涂层晶粒择优取向的影响

H₂ 浓度变化, 涂层中 ZrC 相不同晶面的峰值强度发生了明显变化。当 H₂ 浓度为 0、15%、30% 时, ZrC 相的(111)面的峰值强度最高, (200)面的峰值强度次之; 当 H₂ 浓度为 50% 时刚好相反, (200)面的峰值强度最高, (111)面次之; 而当 H₂ 浓度为 90% 时, (220)面的峰值强度最高。ZrC 不同晶面的峰值强度的变化说明涂层中 ZrC 晶粒的生长择优取向随 H₂ 浓度的变化发生明显改变。IMAI 等^[18]报导了晶粒生长择优取向和反应气体过饱和度之间的联系。H₂ 浓度的变化使不同晶面 ZrC 晶粒形核能发生变化, 从而导致 ZrC 晶粒的择优取向情况发生改变。

为进一步说明涂层中 ZrC 晶粒的择优取向情况, 根据不同 H₂ 浓度下 ZrC 相不同晶面的衍射峰强度和 Harris 公式计算晶面织构系数 $TC_{(hkl)}$ 。 $TC_{(hkl)}$ 值越大则表明 ZrC 晶粒在该晶面方向的择优取向程度越高。图 2 是 ZrC 不同晶面的织构系数与 H₂ 浓度的关系曲线。从图 2 可看出: 当 H₂ 浓度在 0 和 30% 之间时, $TC_{(111)} > TC_{(200)} > 1$, 表明体系在无 H₂ 或仅有少量 H₂ 存在时, ZrC 晶粒同时存在(111)和(200)两个择优取向, 且(111)择优取向程度稍高于(200); 当 H₂ 浓度为 50% 时, $TC_{(111)}$ 值降低, 相反 $TC_{(200)}$ 值增大, 此时 ZrC 晶粒形成以(200)为主的择优取向; 当 H₂ 浓度到达 90% 时, $TC_{(111)}$ 和 $TC_{(200)}$ 值都迅速降低并接近于 0, $TC_{(220)}$ 值急剧上升, 形成强烈的(220)择优取向。说明此时 ZrC 晶体结构已发生了重大变化。

2.3 H₂ 浓度对 ZrC 涂层表观密度的影响

由于在不同 H₂ 浓度下制备的 ZrC 涂层相的组成和 ZrC 晶粒生长情况不同, 导致涂层的密度也会发生相应的变化。根据 $\rho = \Delta m / V = \Delta m / S \times h$, 计算 ZrC 涂层表观密度, 其中 ρ 代表涂层表观密度, Δm 是沉积后试样的增质, h 是涂层的厚度, S 是试样的底面积。

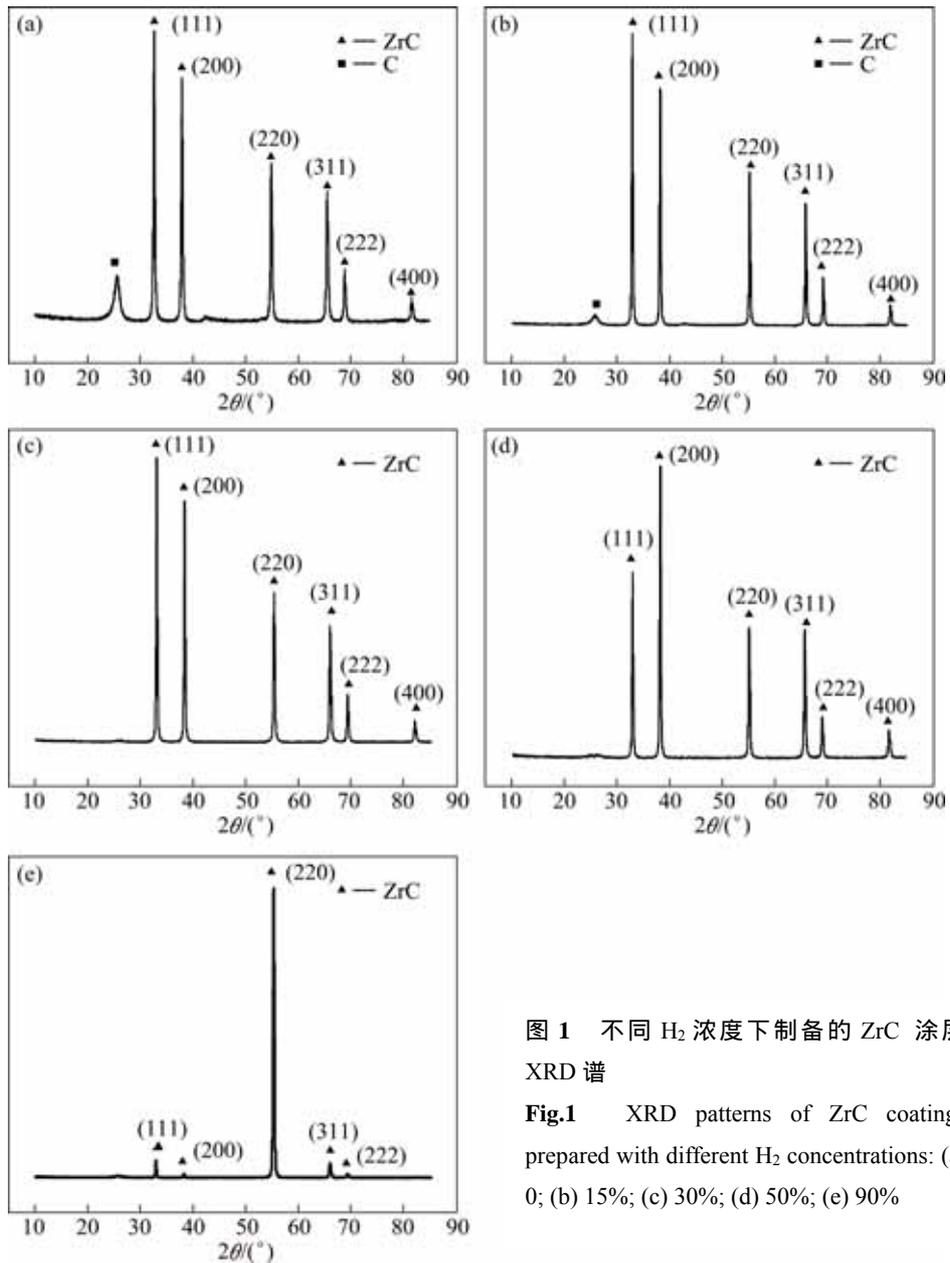


图 1 不同 H₂ 浓度下制备的 ZrC 涂层 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of ZrC coatings prepared with different H₂ concentrations: (a) 0; (b) 15%; (c) 30%; (d) 50%; (e) 90%

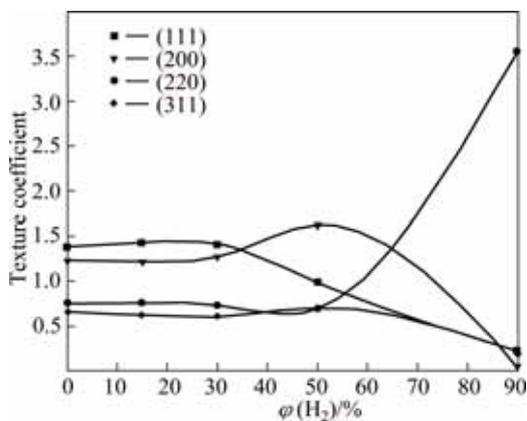


图 2 H₂ 浓度与 ZrC 晶面织构系数关系

Fig.2 Relationship between ZrC texture coefficients and of H₂ concentration

图 3 所示为不同 H₂ 浓度下涂层密度的变化曲线。当 H₂ 浓度低于 30% 时, 涂层密度小于 2 g/cm³, 而且密度和 H₂ 浓度基本呈线性关系, 涂层密度随 H₂ 浓度的增加只有少量的增大; 当 H₂ 浓度高于 30% 后, 涂层密度和 H₂ 浓度依然基本呈线性关系, 但涂层密度伴随 H₂ 浓度的增加而迅速上升。当 H₂ 浓度为 90% 时, 涂层密度到达最大值, 接近 5 g/cm³ (ZrC 理论密度为 6.66 g/cm³)。

这主要与高温下甲烷热分解生成碳和氢有关, 如反应式(1), 900 以上反应迅速, 1 600 时反应生成热解碳的速率非常大, 当反应体系中加入 H₂ 时, H₂ 对甲烷热分解起到抑制作用^[19]。由图 1 也可看出, 不加 H₂ 或 H₂ 的浓度小时, 涂层中含有大量的碳, 说明

甲烷热分解速率快，H₂对其抑制的程度低。热解碳的密度要远小于ZrC的密度，且多孔，导致了涂层的密度小；但当H₂浓度增大时（高于30%），涂层中碳的含量减少，ZrC的含量增大，涂层密度增加。



2.4 H₂浓度对ZrC涂层形貌结构的影响

图4所示为不同H₂浓度下制备的ZrC涂层表面SEM像。从图4(a)和(b)可看出，涂层表面有大量球形一次粒子，并且一次粒子之间相互连接，堆积成较大二次颗粒，二次颗粒之间存在空隙，涂层表面粗糙。从图4(c)可看出，加入30%的H₂后，涂层中的一次粒子基本消失，相互融合成大颗粒，颗粒间出现明显的界面。这主要是由于体系中通入H₂的量少，在1600的高温下，甲烷热分解形成的大量原子碳首先在基体表面吸附、迁移和聚集，成为ZrC的形核核心^[20]。从图4(d)和(e)可看出，随H₂浓度的增大，H₂对甲烷热分解的抑制作用逐渐得到体现。由于甲烷热分解速率降

低，首先吸附到基体表面的原子碳减少，直接导致ZrC的形核率降低，此时涂层的主要生长机制由形核生长

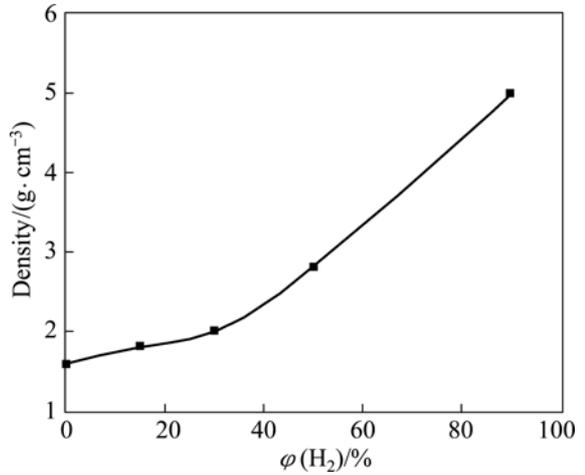


图3 ZrC涂层密度和H₂浓度的关系

Fig.3 Relationship between ZrC coating density and H₂ concentration

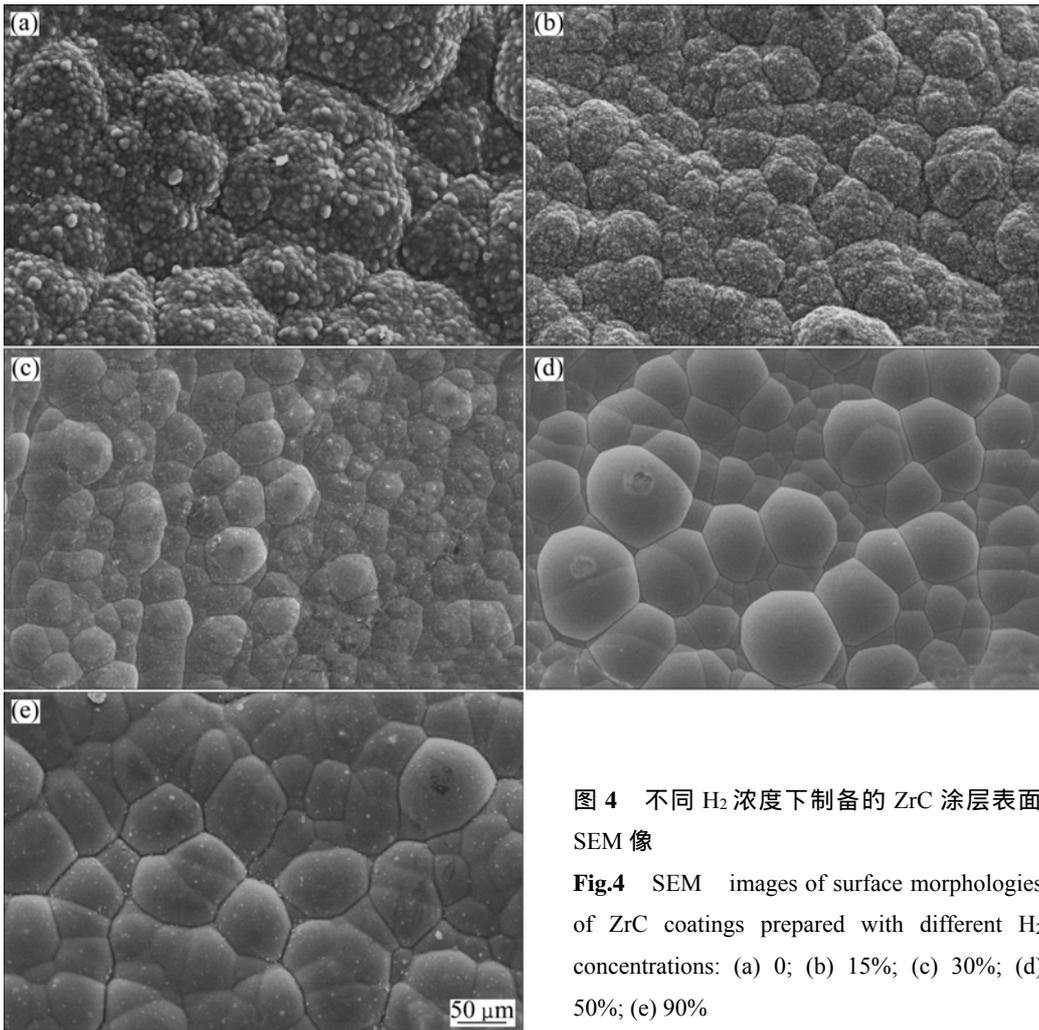


图4 不同H₂浓度下制备的ZrC涂层表面SEM像

Fig.4 SEM images of surface morphologies of ZrC coatings prepared with different H₂ concentrations: (a) 0%; (b) 15%; (c) 30%; (d) 50%; (e) 90%

转变为长大生长。ZrC 涂层颗粒逐渐长大,涂层表面孔洞基本消失,涂层变得致密。

图 5 和 6 所示为不同 H_2 浓度下制备的 ZrC 涂层自然断面的 SEM 像。图 5 所示为低倍 SEM 像,图 6 所示为高倍 SEM 像。由图 5 和 6 可知,无 H_2 制备的涂层较为疏松,有较多孔隙,其他 H_2 浓度制备的涂层都很致密;各涂层与基体连接紧密,与基体连接处及涂层内部都无可见裂纹,组织形貌随 H_2 浓度变化相差很大。

图 6(a)和(b)所示为 SEM 背散像,白色颗粒为 ZrC 晶粒,灰色为热解碳。由图 6(a)和(b)可以看出,未加入 H_2 时,涂层中热解碳多,且多呈块状,ZrC 呈小晶粒不均匀分散状,涂层孔隙多,不致密,这是热解碳优先成核生长的结果。当 H_2 浓度为 15%时,涂层晶粒非常细小,且分布均匀,无明显孔洞,也无裂纹,这是涂层成核速度大,热解碳与 ZrC 均匀成核生长的结果。涂层沿表面出现分层现象,这是 $ZrCl_4$ 加入不

均匀时造成的。当 H_2 浓度为 30%时,涂层致密,ZrC 晶粒呈颗粒状,并出现沿基体表面分层的现象。当 H_2 浓度为 50%时,ZrC 晶粒呈短柱状,颗粒间出现明显的融合长大现象。当 H_2 浓度为 90%时,涂层呈现典型的 T 型针状结构^[21],即由垂直于基体表面的针状晶体紧密排列结构,这是 ZrC 晶体沿(220)方向强烈取向生长的结果。针状晶直径小于 100 nm,为纳米晶结构。

2.5 H_2 的作用机制

APCVD 法沉积 ZrC 是一个复杂的物理化学过程,一般主要分为以下几步:1) CH_4 、 H_2 、 $ZrCl_4$ 和 Ar 分子经扩散到达基体表面;2) CH_4 热分解为原子碳和氢,气氛中的氢将高价 Zr 还原为低价 Zr($ZrCl_3$ 、 $ZrCl_2$ 等);3) 原子碳首先吸附到基体表面作为形核活性点,并与锆的化合物反应生成 ZrC;4) 气态产物 HCl 从基体表面解吸、扩散离开。其中主要的化学反应如反应式(1)~(4),反应式(5)为过程总反应式^[22]:

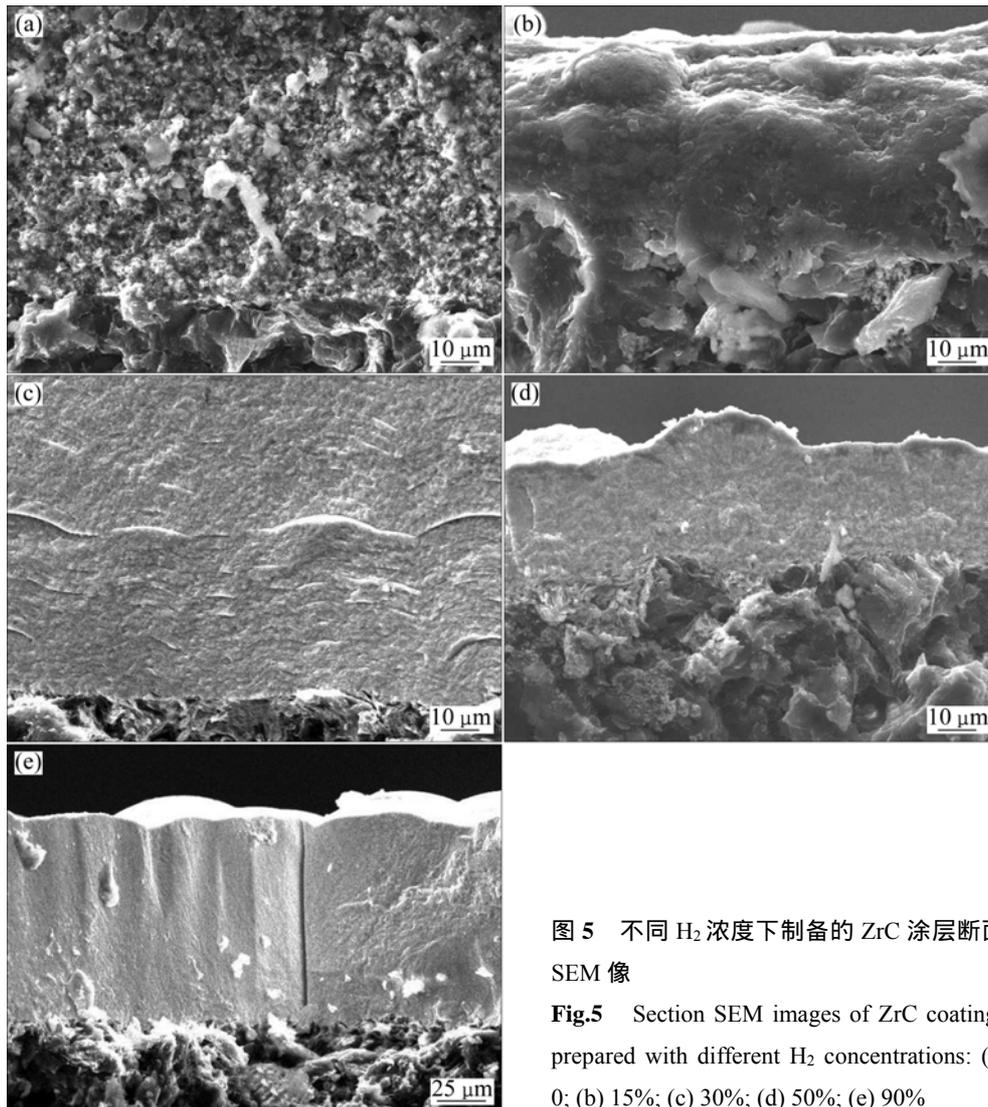


图 5 不同 H_2 浓度下制备的 ZrC 涂层断面 SEM 像

Fig.5 Section SEM images of ZrC coatings prepared with different H_2 concentrations: (a) 0; (b) 15%; (c) 30%; (d) 50%; (e) 90%

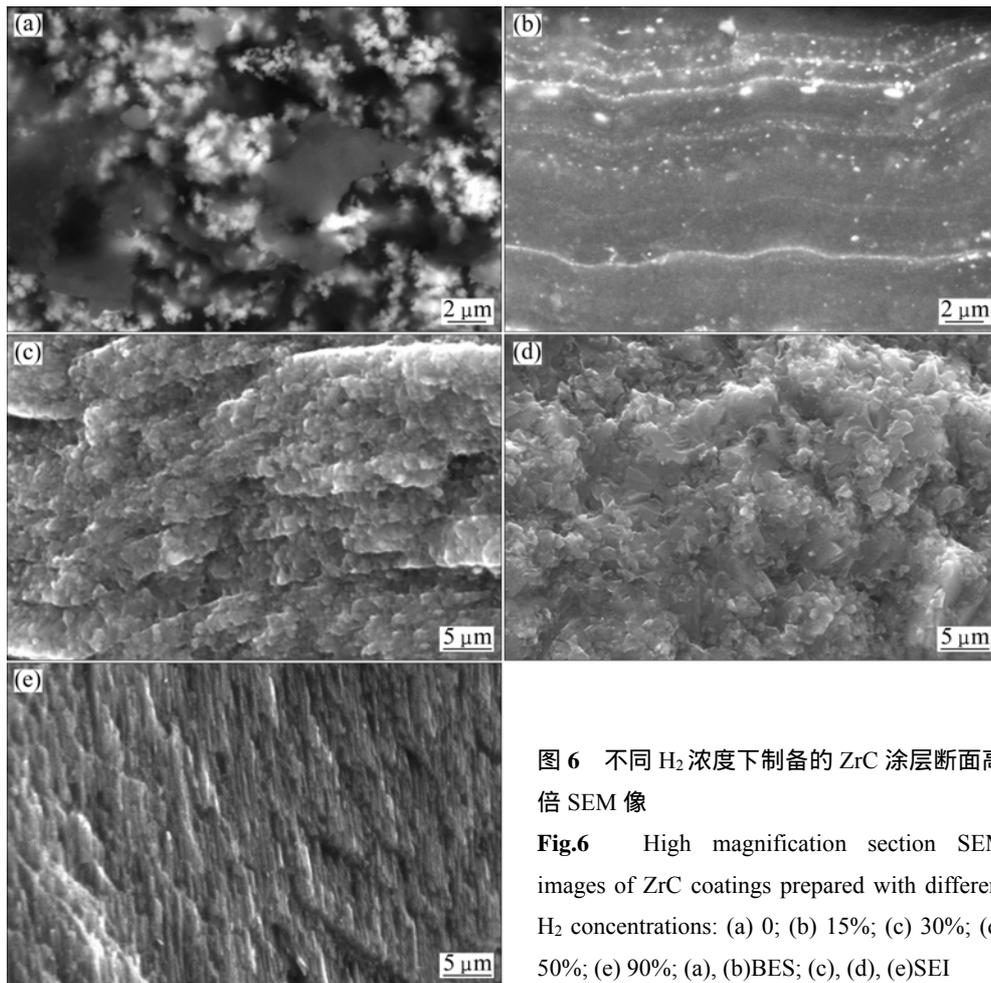
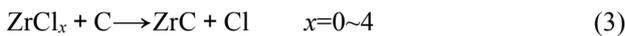


图6 不同 H_2 浓度下制备的 ZrC 涂层断面高倍 SEM 像

Fig.6 High magnification section SEM images of ZrC coatings prepared with different H_2 concentrations: (a) 0%; (b) 15%; (c) 30%; (d) 50%; (e) 90%; (a), (b)BES; (c), (d), (e)SEI



从上述反应可看出： H_2 在整个制备 ZrC 的过程中有两方面作用，即：还原 $ZrCl_4$ 和抑制 CH_4 热分解。其中式(1)为甲烷热分解过程，当体系中作为甲烷热分解产物的 H 的浓度增大时，不利于式(1)的正向进行，降低热分解速率，相反可以增加式(2)的反应速率。

反应体系在无 H_2 或 H_2 浓度较小时，热解碳的沉积占主导地位，作为 ZrC 的形核核心。由于反应温度过高，甲烷分解、生成热解碳速率过快，由于岛状生长的阴影效应，导致热解碳的沉积为多孔状，ZrC 堆积其中，形成不均匀分布。当 H_2 浓度增大，热分解生成的原子碳减少， $ZrCl_4$ 的还原程度增加，ZrC 的沉积速率增大。无游离热解碳时，成核速率主要由温度和 ZrC 过饱和度决定。当体系中 H_2 浓度不大时，ZrC 过饱和度低，形核速率小，颗粒较大； H_2 浓度进一步增大，ZrC 的形核速率大，ZrC 晶粒变小。当 H_2 浓度特别大时， $ZrCl_4$ 很快被还原，ZrC 过冷度大，ZrC 形核

速率大。由于原子的体扩散能力有限，大量 ZrC 晶核竞争生长，结果涂层形成针状结构。

3 结论

1) 以 $ZrCl_4-CH_4-H_2-Ar$ 为化学反应体系，采用常压气相沉积工艺，在 1600 温度下能够在 C/C 材料基体上制备出致密无裂纹的 ZrC 涂层；无 H_2 时，涂层由 ZrC 和 C 两相构成；随着 H_2 浓度的增大， CH_4 分解为热解碳的速率降低， $ZrCl_4$ 被还原的速率提高，涂层中的 C 含量逐渐减少，当 H_2 浓度达到 30% 或更大时，涂层变为纯 ZrC 相。

2) H_2 浓度较小时，涂层表面起伏不平，涂层疏松，孔洞多，密度小；随 H_2 浓度增大，ZrC 晶粒长大，涂层表面变得平整，孔洞减少，致密度增大。

3) H_2 浓度在 0 和 50% 之间变化时，ZrC 晶粒生长的择优取向为(111)和(200)双向，当 H_2 浓度达到 90% 时，表现为强烈的(220)取向；相应地，涂层中 ZrC 晶粒由颗粒状、短柱状向针状转变。当 H_2 浓度达到 90% 时，ZrC 涂层呈典型的 T 型针状结构。

REFERENCES

- [1] SMEACETTO F, SALVO M, FERRARIS M. Oxidation protective multilayer coatings for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2002, 40: 583-587.
- [2] MORIMOTO T, OGURA Y, KONDO M, UEDA T. Multilayer coating for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1995, 33: 351-357.
- [3] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 曾燮榕, 李克智, 付业伟, 黄敏. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型炭材料, 2005, 20(4): 373-379.
HUANG Jian-feng, LI He-jun, XIONG Xin-bai, ZENG Xie-rong, LI Ke-zhi, FU Ye-wei, HUANG Min. Progress on the oxidation protective coating of carbon-carbon composites[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(4): 373-379.
- [4] 李国栋, 熊翔, 黄伯云. 温度对 CVD-TaC 涂层组成、形貌与结构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 565-571.
LI Guo-dong, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun. Effect of temperature on composition, surface morphology and microstructure of CVD-TaC coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 565-571.
- [5] 薛晖, 李贺军, 付前刚, 李克智. 碳/碳复合材料防氧化涂层研究进展[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(5): 427-432.
XUE Hui, LI He-jun, FU Qian-gang, LI Ke-zhi. Research on anti-oxidation coatings for C/C composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 30(5): 427-432.
- [6] 陈招科, 熊翔, 李国栋, 肖鹏, 张红波, 王雅雷, 黄伯云. 化学气相沉积 TaC 涂层的微观形貌及晶粒择优生长[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1377-1382.
CHEN Zhao-ke, XIONG Xiang, LI Guo-dong, XIAO Peng, ZHANG Hong-bo, WANG Ya-lei, HUANG Bai-yun. Surface morphology of TaC coating prepared by chemical vapor deposition and preferential growth mechanism of TaC grains[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(8): 1377-1382.
- [7] YANG J, WANG M X, KANG Y B, LI D J. Influence of bilayer periods on structural and mechanical properties of ZrC/ZrB₂ superlattice coatings[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 5302-5305.
- [8] CRACIUN V, CRACIUN D, HOWARD J M, WOO J. Pulsed laser deposition of crystalline ZrC thin films[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 4636-4639.
- [9] WON Y S, KIM Y S, VARANASI V G, KRYLIOUK O, et al. Growth of ZrC thin films by aerosol-assisted MOCVD[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 304: 324-332.
- [10] UETA S, AIHARA J, YASUDA A, ISHIBASHI H, TAKAYAMA T, HIROSAWA K. Fabrication of uniform ZrC coating layer for the coated fuel particle of the very high temperature reactor[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 376: 146-151.
- [11] 朱钧国, 杜春飙, 张秉忠, 杨冰, 彭新立. 碳化锆镀层的化学气相沉积[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2000, 40(12): 59-62.
ZHU Jun-guo, DU Chun-biao, ZHANG Bing-zhong, YANG Bing, PENG Xin-li. Chemical vapor deposition of zirconium carbide coatings[J]. J Tsinghua Univ (Sci and Tech), 2000, 40(12): 59-62.
- [12] PARK J H, JUNG C H, KIM D J, PARK J Y. Temperature dependency of the LPCVD growth of ZrC with the ZrCl₄-CH₄-H₂ system[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203: 324-328.
- [13] LIU C, LIU B, SHAO Y L, LI Z Q, TANG C H. Preparation and characterization of zirconium carbide coating on coated fuel particles[J]. Am Ceram Soc, 2007, 90(11): 3690-3693.
- [14] WONNA Y S, VARANNASIA V G, KRYLIOUK O. Equilibrium analysis of zirconium carbide CVD growth[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 307: 302-308.
- [15] PARK J H, JUNG C H, KIM D J, PARK J Y. Effect of H₂ dilution gas on the growth of ZrC during low pressure chemical vapor deposition in the ZrCl₄-CH₄-Ar system[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203: 87-90.
- [16] 黄浩, 陈大明, 仝建峰, 李宝伟. 石墨表面 CVD SiC 涂层微观结构研究[J]. 航空材料学报, 2008, 28(2): 50-54.
HUANG Hao, CHEN Da-ming, TONG Jian-feng, LI Bao-wei. Microstructure study of the SiC coatings on graphite by CVD[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(2): 50-54.
- [17] 王辉, 宋航, 金亿鑫, 蒋红, 缪国庆. H₂ 稀释度对 HFCVD 法沉积 SiC 薄膜结晶度的影响[J]. 长春理工大学学报, 2005, 28(1): 90-92.
WANG Hui, SONG Hang, JIN Yi-xin, JIANG Hong, MIAO Guo-qing. H₂ dilution ratio (H₂/H₂ + CH₄ + SiH₄) determining crystallinity in SiC thin films by HFCVD[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2005, 28(1): 90-92.
- [18] IMAI Y, MUKAIDA M, WATANABE A, TSUNODA T. Formation energies of two-dimensional nuclei randomly-generated on (001), (110), and (111) planes of a face-centered-cubic crystal[J]. Thin Solid Films, 1997, 300: 305-313.
- [19] 赵星, 叶志镇, 吴贵斌, 刘国军, 赵炳辉, 唐九耀. H₂ 对 UHV/CVD 低温选择性外延生长 Si_{1-x}Ge_x 的影响[J]. 半导体学报, 2006, 27(1): 78-81.
ZHAO Xing, YE Zhi-zhen, WU Gui-bing, LIU Guo-jun, ZHAO Bing-hui, TANG Jiu-yao. Effect of hydrogen on the low temperature selective epitaxial growth in Si_{1-x}Ge_x by UHV/CVD[J]. Journal of Semiconductors, 2006, 27(1): 78-81.
- [20] 陈招科, 熊翔, 李国栋, 肖鹏, 张红波, 尹健, 黄伯云. 工艺参数对 CVI-TaC 沉积速率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2047-2053.
CHEN Zhao-ke, XIONG Xiang, LI Guo-dong, XIAO Peng, ZHANG Hong-bo, YIN Jian, HUANG Bai-yun. Influence of process parameters on deposition rate of CVI-TaC[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2047-2053.
- [21] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 178-181.
TANG Wei-zhong. Preparation of principles of thin film materials, technology and application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 178-181.
- [22] WANG Y G, LIU Q M, LIU J L, ZHANG L T, CHENG L F. Deposition mechanism for chemical vapor deposition of zirconium carbide coatings[J]. Am. Ceram. Soc, 2008, 91(4): 1249-1252.