

УДК 621.793

## МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ТАНТАЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ БЕЗВОДОРОДНЫМ МЕТОДОМ CVD

© 2022 г. А. Н. Лубнин<sup>а</sup>, \*, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>, Б. Е. Пушкарев<sup>а</sup>,  
И. В. Сапегина<sup>а</sup>, Р. Р. Файзуллин<sup>а</sup>, С. Ю. Трещёв<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр  
Уральского отделения Российской Академии наук, Ижевск, 426067 Россия

\*e-mail: qrcad@udman.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 24.06.2021 г.

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, поляризационных кривых исследованы кинетика и механизмы безводородного метода CVD для защитных танталовых покрытий в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd на подложках из Ст3, вольфрама и меди в интервале температур 700–950°C. Толщина полученных покрытий на Ст3, вольфраме и меди составила 2.8–15.7, 2.2–5.3 и 2.0 мкм соответственно. Рассчитанная энергия активации процесса CVD при осаждении на Ст3 и вольфрам (68 и 28 кДж/моль соответственно) указывает на диффузионную лимитирующую стадию. В ряду подложек (медь, вольфрам, Ст3) скорость осаждения танталового покрытия возрастает и согласуется с отрицательной энтальпией образования интерметаллидов  $\Delta H_{MeTa}$ , где (Me – металл подложки), что связывается с усилением в нем адсорбционного взаимодействия между подложкой и TaBr<sub>5</sub>. Показано, что на Ст3 при  $T = 700–750^\circ\text{C}$  осаждаются плотные покрытия на основе  $\alpha$ -Ta, при  $T = 800^\circ\text{C}$  и выше – рыхлые на основе ГЦК тантала с примесью пластинчатых кристаллов ГПУ тантала. Соответственно, на вольфраме при  $T = 700–750^\circ\text{C}$  осаждаются плотные покрытия на основе ОЦТ  $\beta$ -Ta, при 800–900°C – рыхлые на основе  $\alpha$ -Ta. На меди при  $T = 800^\circ\text{C}$  получено покрытие, представляющее собой смесь  $\alpha$  и  $\beta$  фаз. Рассчитанные путем гармонического анализа дифракционных линий по Уоррену суммы вероятностей деформационных ( $\alpha$ ) и двойниковых ( $\beta$ ) дефектов упаковки ( $1.5\alpha + \beta$ ) в осажденном ОЦК (в плоскостях {112}) и ГЦК (в плоскостях {111}) тантале составили от 0.04 до 1.2 и от 0.03 до 2% соответственно. Предполагается, что обнаруженные дефекты упаковки тесным образом связаны с механизмами формирования неравновесных ОЦТ-, ГЦК- и ГПУ-фаз тантала. Дополнительный отжиг (1000°C) покрытия на основе  $\beta$ -Ta (вольфрамовая подложка) приводил к образованию  $\alpha$ -Ta, тогда как отжиг покрытия на основе  $\alpha$ -Ta (подложка из Ст3) приводил к образованию ГЦК тантала. Предполагается, что образование ГЦК-кристаллов тантала на подложке из Ст3 при  $T \geq 725^\circ\text{C}$  в ходе CVD или в результате отжига связано с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$  в Ст3. Полученные покрытия на основе  $\alpha$ -Ta показали высокие коррозионные свойства.

**Ключевые слова:** CVD, покрытия, рентгеновская дифракция, растровая электронная микроскопия, дефекты упаковки, ОЦТ тантал, ГЦК тантал, ГПУ тантал, энергия активации, лимитирующая стадия.

**DOI:** 10.31857/S1028096022050144

### ВВЕДЕНИЕ

Танталовые покрытия благодаря высоким свойствам применяются для повышения износостойкости, а также с целью создания промежуточных диффузионных барьеров на жаропрочных никельхромовых сплавах [1]. Перспективным является применение защитных танталовых покрытий для нагревательных трубок, температурных датчиков, валов защитных втулок, мешалок, шаровых клапанов, запорных крапов, колец уплотнителей, роторов насосов. Основной способ нанесения чистых танталовых покрытий на детали сложной формы – химическое

газофазное осаждение (Chemical Vapour Deposition или CVD) в системе TaCl<sub>5</sub>–H<sub>2</sub> при температурах 600–1500°C [2]. Недостаток данного метода – возможность растворения водорода в подложке с образованием гидридов и твердых растворов, ухудшающих свойства подложки и покрытия [3]. В работе [4] был предложен безводородный способ нанесения покрытий Ta, основанный на CVD при температурах ~800°C с применением в качестве восстановителя кадмия или цинка. Однако процессы CVD металлов с использованием альтернативных восстановителей, таких как кадмий или цинк, изучены в значительно меньше степе-

ни, чем классические CVD с применением водорода [2]. Таким образом, изучение процессов безводородного CVD танталовых покрытий на металлических подложках применительно к системе TaBr<sub>5</sub>–Cd представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы являлось исследование морфологии и структуры танталовых покрытий, полученных безводородным методом CVD в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd, на подложках из Ст3, вольфрама и меди, а также изучение кинетики и механизмов данного процесса CVD.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение покрытий проводилось на автоматизированной лабораторной установке [5] при температуре 700–950°C в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd в среде гелия ( $P = 0.1$  МПа) на подложки диаметром 12 мм, изготовленные из Ст3, вольфрама и меди. Потоки TaBr<sub>5</sub> и Cd составляли 1.0 и 2.5 ммоль/ч соответственно. Поверхности образцов перед нанесением покрытий шлифовали, а затем полировали. Дополнительный вакуумный отжиг проводили при  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $P = 10^{-4}$  Па в течение 1 ч. Определение толщины покрытия  $t$  проводили методом эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда на спектрометре GDA 650 HR. За  $t$  принимали глубину, на которой массовые концентрации тантала и металла подложки были равны между собой и составляли 50%. Морфологию и химический состав образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). При этом использовался сканирующий электронный микроскоп Thermo Fisher Scientific Quattro S с системой энергодисперсионного микроанализа EDAX Octane Elect Plus EDS System. Изучение структуры и субструктуры образцов проводили методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3). Качественный фазовый анализ выполняли с помощью (ПО EVA), количественный анализ – методом полнопрофильного анализа Ритвельда (ПО TOPAS 4.2). Профиль полного физического уширения определялся с учетом линий вольфрамового рентгеновского эталона. Сумму вероятностей деформационных ( $\alpha$ ) и двойниковых ( $\beta$ ) дефектов упаковки рассчитывали из уширения рефлексов путем гармонического анализа дифракционных линий методом Уоррена–Авербаха [6]. Для ОЦК-кристаллов решалась система уравнений (1)–(2), а для ГЦК-кристаллов – (3)–(4) [7]:

$$\left[ -\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{(101)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(101)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a} \frac{2}{3\sqrt{2}}, \quad (1)$$

$$\left[ -\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{(002)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(002)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a} \frac{4}{3}, \quad (2)$$

$$\left[ -\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{(111)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(111)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)\sqrt{3}}{a} \frac{1}{4}, \quad (3)$$

$$\left[ -\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{(002)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(002)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a}, \quad (4)$$

где  $A_n^s$  – коэффициенты Фурье профиля линий,  $L_n$  – гармоническая переменная, связанная с расстоянием в кристаллической решетке вдоль нормали к отражающим плоскостям;  $L_{\text{eff}}$  – эффективный размер кристаллитов,  $L$  – истинный размер кристаллитов,  $a$  – параметр ГЦК-решетки. Корни системы –  $L$  и  $1.5\alpha + \beta$ . Коррозионные свойства защитных танталовых покрытий изучали методом поляризационных кривых (потенциостат ПИ-50) в среде 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре. Развертка потенциала – 1 мВ/с, выдержка в растворе перед съемкой – 40 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного безводородного метода CVD в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd были получены танталовые покрытия на подложках из Ст3, вольфрама и меди. Рассмотрим результаты осаждения Та на подложку из Ст3. На рис. 1а показана зависимость толщины покрытий  $t$  от температуры осаждения. Как видно, с ростом температуры от 700 до 900°C  $t$  возрастает, а при 950°C – понижается. Последнее можно связать с осаждением тантала в газовом потоке еще до столкновения с подложкой. Результаты исследований методами РЭМ и РСМА представлены на рис. 2. Согласно данным РСМА, покрытие представляет собой тантал без примесей углерода и кислорода. Пик железа на спектре (рис. 2а) – эффект от подложки Ст3, так как глубина проникновения электронного пучка в образец была ~20 мкм, т.е. больше  $t$ . Осажденное при температуре 750°C покрытие имеет плотную структуру с кристаллами округлой формы (рис. 2б, 2в). Видны крупные (2–5 мкм) кристаллы и много сформированных на них мелких ~100 нм. Осаждение при  $T = 800^\circ\text{C}$  и выше приводило к снижению плотности покрытия, осаждению тантала, в основном в виде кубических кристаллов (рис. 2г) с примесью кристаллов пластинчатой формы (рис. 2д). Размеры кубических кристаллов составляли от 100 нм и более, толщины пластинчатых от 50 нм и более. На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных на подложку из Ст3, а в табл. 1 – результат их обработки. Видно, что при температурах 700–750°C осаждается

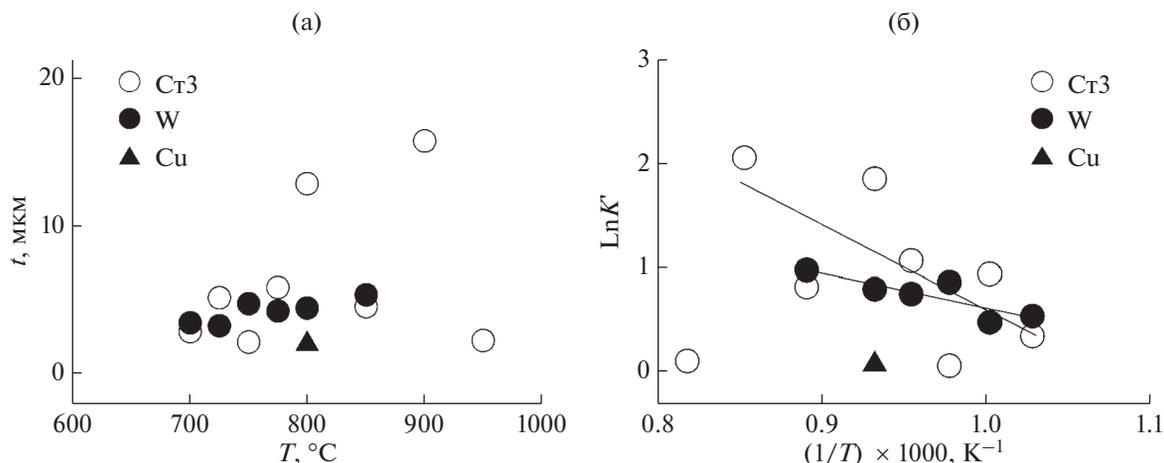
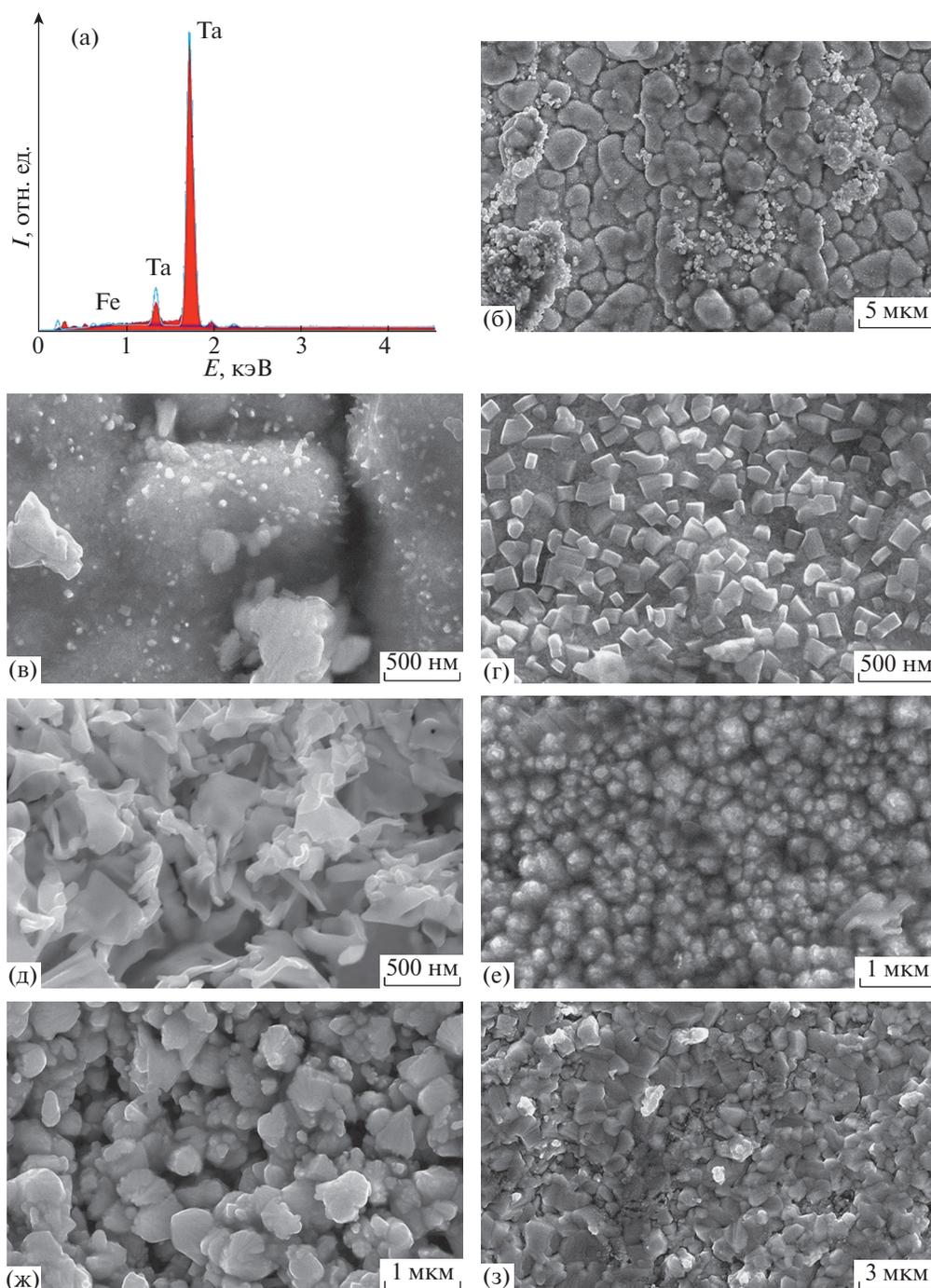


Рис. 1. Кинетика осаждения тантала в системе  $TaBr_5$ – $Cd$  на подложках из Ст3, вольфрама и меди: а – зависимость толщины покрытия  $t$  от температуры осаждения, б – зависимость Аррениуса для скорости осаждения  $K$ .

(в основном) ОЦК-фаза ( $\alpha$ - $Ta$ ), при  $T = 725$ – $750^\circ C$  появляется дополнительно примесь ГЦК- и ГПУ-фаз. Параметр решетки  $\alpha$ - $Ta$  ( $a_{bcc}$ ), осажденного при температуре  $700^\circ C$ , был близок к справочному значению ( $0.3306$  нм, JCPDS 4-788). По мере увеличения температуры осаждения до  $800^\circ C$  наблюдался рост  $a_{bcc}$  и микроискажений ОЦК-решетки до  $0.6\%$ . При температуре  $800^\circ C$  и выше основа покрытия – ГЦК тантал. Заметим, что образование неравновесных ГПУ-, ГЦК- и ОЦТ-фаз тантала наблюдалось при деформации массивных образцов тантала [8], либо при осаждении тонких пленок [9]. В работе [10] показано, что на подложках, которые легко образуют оксиды ( $Cu$ ,  $Ni$  и др.) осаждается  $\beta$ - $Ta$ , тогда как на трудно окисляемых подложках ( $Au$ ,  $Pt$ ,  $W$ ) осаждается  $\alpha$ - $Ta$ . Известно, что  $\beta$ - $Ta$  при нагреве до температуры  $750$ – $1000^\circ C$  переходит в стабильный  $\alpha$ - $Ta$  [11]. Параметры решеток ГЦК-фаз, полученных в нашей работе, близки к значению  $0.442$  нм, найденному в работе [12]. Представленные в нашей работе результаты показывают, что ГЦК-(ГЦК-фаза) фаза начинает осаждаться на Ст3 при температуре более  $725^\circ C$  со значительно меньших размеров кристаллитов ( $22$  нм), чем основная ОЦК-фаза ( $2$ – $5$  мкм). Параметры решеток ГПУ-фаз, осажденных при температуре  $750$ – $900^\circ C$ , были близки к известным литературным данным [13] ( $a_{hcp} = 0.304$  нм,  $c_{hcp} = 0.494$  нм). Осаждение при температуре  $950^\circ C$  приводило к формированию примесной ГПУ-фазы с увеличенным параметром решетки  $c$  ( $a_{hcp} = 0.2847$  нм,  $c_{hcp} = 0.5370$  нм). На рис. 3д приведена дифрактограмма покрытия, осажденного при  $750^\circ C$  после отжига при температуре  $1000^\circ C$ . Видно, что в результате отжига формируется танталовое покрытие с ГЦК-структурой, т.е. происходят ОЦК  $\rightarrow$  ГЦК- и ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК-фазовые превращения,

наблюдается рост размеров кристаллитов и снижение микроискажений решетки.

При нанесении тантала на вольфрамовую подложку образовывалось покрытие с  $t = 2.2$ – $5.3$  мкм (рис. 1а). Танталовое покрытие, осажденное на вольфраме при температуре  $\sim 700^\circ C$  было плотным, состоящим из кристаллов округлой формы (рис. 2е). Более высокие температуры приводили к осаждению кристаллов камневидной формы (рис. 2ж). По данным рентгеновской дифракции при  $T = 700$ – $750^\circ C$  на вольфраме тантал осаждается в виде ОЦТ-структуры, при  $T = 800^\circ C$  – ОЦК-фазы,  $950^\circ C$  – ОЦК-фазы ( $\alpha$ - $Ta$ ) с небольшим количеством ГПУ- и ОЦТ-фазы. Как видно из рис. 4а, осажденная при температуре  $700^\circ C$  ОЦТ-фаза имеет значительную текстуру, что проявляется в anomalно высокой интенсивности линии (002). Заметим, что формирование  $\beta$ - $Ta$  танталовых покрытий со значительной текстурой характерно для CVD метода и, в частности, было показано при осаждении тантала ( $\beta$ - $Ta$ ) на подложку из нержавеющей стали в [14]. Параметры решетки осажденного  $\beta$ - $Ta$  (табл. 2) были близки к справочным значениям ( $a_{bcc} = 1.0194$  и  $c_{bcc} = 0.5313$  JCPDS 25-1280). Температурный интервал, в котором была осаждена ОЦТ-фаза, согласуется с данными, представленными в литературе [11]. Более высокая температура осаждения ( $900^\circ C$ ) приводит к формированию покрытия с увеличенным параметром ОЦК-решетки ( $a_{bcc} = 0.3319$  нм) и с примесью ГПУ-фазы и ОЦТ-фаз. Структура и субструктура полученной ГПУ-фазы были близки к таковой для покрытия, осажденного на Ст3 при температуре  $950^\circ C$ . Дополнительный отжиг покрытия ( $1000^\circ C$ ), осажденного при температуре  $700^\circ C$ , приводит к образованию стабильной ОЦК-фазы.

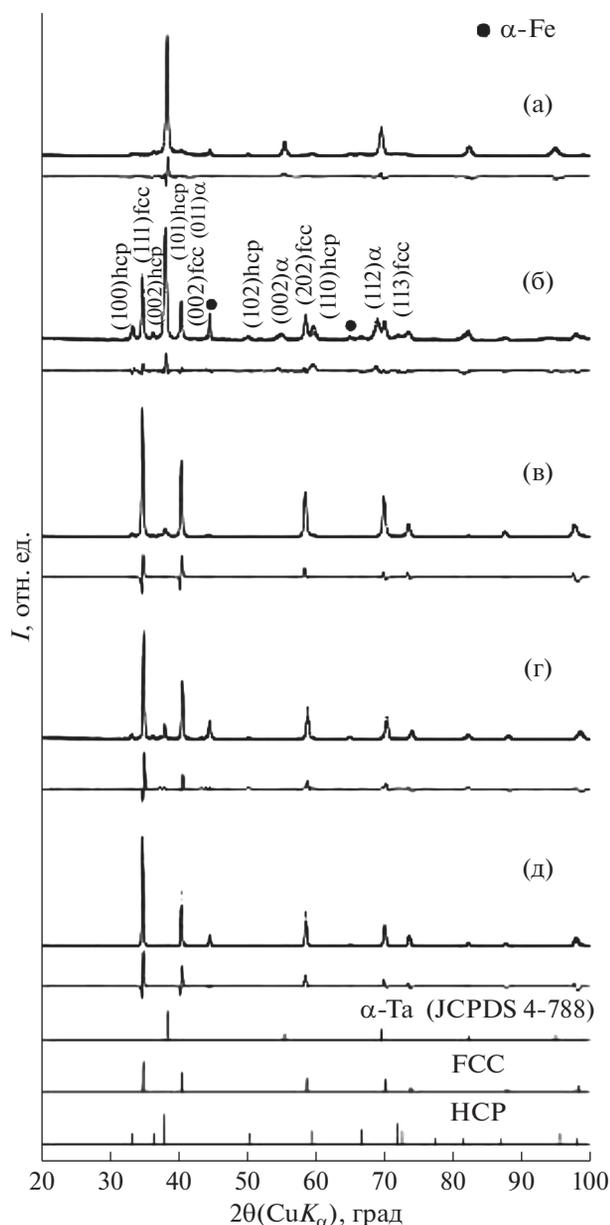


**Рис. 2.** Энергодисперсионный спектр покрытия, полученного в системе  $\text{TaBr}_5\text{—Cd}$  на подложке из Ст3 (а). РЭМ-изображения покрытий, осажденных на различных подложках при разной температуре: на Ст3 при 750°C (б) и (в), на Ст3 при 800°C (г) и (д), на вольфраме при 700°C (е), на вольфраме при 800°C (ж), на меди при 800°C (з).

На медной подложке осаждение танталового покрытия наблюдалось при температуре 800°C ( $t = 2.0$  мкм, рис. 1). При  $T < 800^\circ\text{C}$  не наблюдалось стабильного осаждения, а при  $T > 850^\circ\text{C}$  происходило частичное расплавление подложки, обусловленное растворением кадмия в меди и образованием эвтектики [15]. Покрытие, полученное при  $T = 800^\circ\text{C}$ , состояло из крупных кристал-

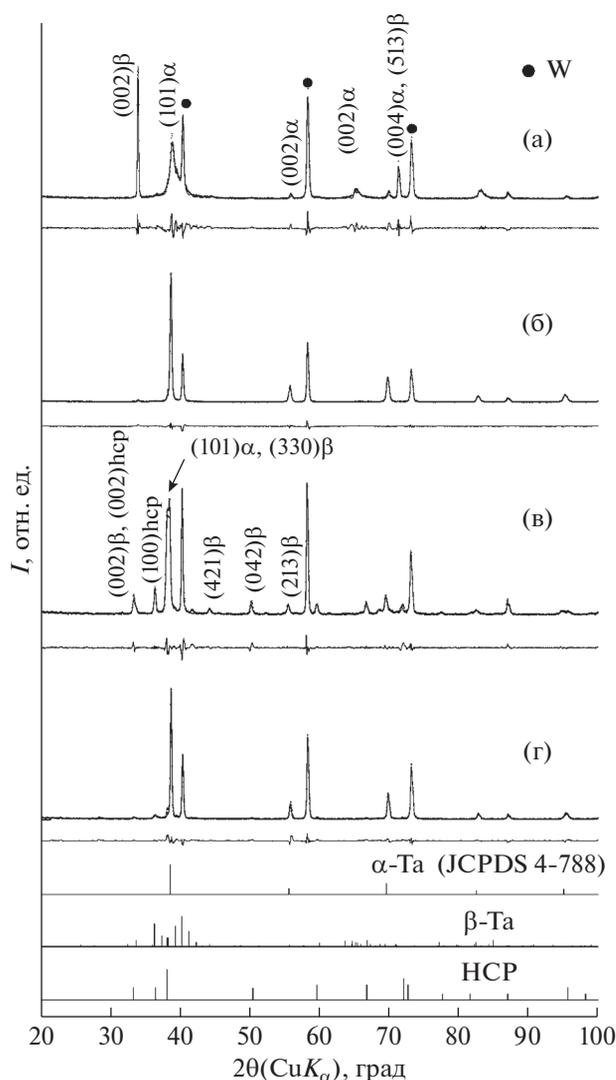
лов камневидной формы (рис. 2з) и, по данным рентгеновской дифракции, представляло собой смесь ОЦК- и ОЦТ-фаз. Параметры решеток ОЦТ- и ОЦК-фаз были близки к таковым, полученным на вольфрамовой подложке.

Дефекты упаковки являются планарными дефектами и залегают в определенных кристалло-



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных в системе TaVg<sub>5</sub>–Cd на Ст3 при температуре: а – 700°С, б – 750°С, в – 800°С, г – 950°С, д – 700°С с дополнительным отжигом при 1000°С.

графических плоскостях, они вызывают анизотропные, зависящие от индексов линий  $hkl$  уширения дифракционных линий. Вызванная планарными дефектами анизотропия дифракции позволяет разделить эффекты дисперсности зерен и наличие дефектов упаковки. Удобными качественными индикаторами присутствия дефектов упаковки являются зависимости Вильямсона–Холла для индивидуальных рефлексов. Отклонения построенных точек от линейной зависимости отражают наличие анизотропных



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных в системе TaVg<sub>5</sub>–Cd на вольфрам при температуре: а – 700°С, б – 800°С, в – 900°С, г – 700°С с дополнительным отжигом 1000°С.

уширений. На рис. 5 и 6 представлены зависимости Вильямсона–Холла для осажденного ОЦК и ГЦК тантала соответственно. Как видно, везде присутствует анизотропное уширение линий. Характерным качественным критерием присутствия дефектов упаковки в ОЦК- и ГЦК-кристаллах можно считать увеличенное (по сравнению с линейной зависимостью) уширение линий (002) [7]. Результаты расчетов дефектов упаковки в ОЦК и ГЦК тантале представлены в табл. 3. Как следует из табл. 3, вероятности дефектов упаковки немонотонно зависят от температуры и достигают максимума при  $T = 700\text{--}800^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах вероятности дефектов упаковки снижаются.

**Таблица 1.** Результаты полнопрофильного анализа танталовых покрытий, осажденных на подложку из Ст3 при различных температурах:  $a, c$  – параметры решеток,  $L$  – размер кристаллитов,  $e$  – микроискажение решеток

$T, ^\circ\text{C}$	ОЦК-фаза			ГЦК-фаза			ГПУ-фаза		
	$a, \text{нм}$	$L, \text{нм}$	$e, \%$	$a, \text{нм}$	$L, \text{нм}$	$e, \%$	$a/c, \text{нм}$	$L, \text{нм}$	$e, \%$
700	0.33053 <sub>1</sub>		0.19 <sub>6</sub>	–	–	–	–	–	–
725	0.33120 <sub>2</sub>		0.20 <sub>5</sub>	0.44415 <sub>9</sub>	22 <sub>5</sub>	0.48 <sub>8</sub>	–	–	–
750	0.33267 <sub>3</sub>	>100	0.28 <sub>6</sub>	0.44490 <sub>5</sub>	>100	0.14 <sub>3</sub>	0.3089 <sub>8</sub> /0.4928 <sub>1</sub>	>100	0.28 <sub>7</sub>
775	0.3323 <sub>2</sub>		0.6 <sub>9</sub>	0.44512 <sub>2</sub>	22 <sub>5</sub>	0.2 <sub>1</sub>	0.3100 <sub>1</sub> /0.4944 <sub>2</sub>	60 <sub>9</sub>	0.5 <sub>2</sub>
800	0.333 <sub>2</sub>		0.4 <sub>2</sub>	0.44515 <sub>1</sub>	90 <sub>8</sub>	0.12 <sub>2</sub>	0.3 <sub>1</sub> /0.4 <sub>1</sub>	–	–
850	–	–	–	0.44346 <sub>1</sub>	>100	0.13 <sub>2</sub>	0.3101 <sub>1</sub> /0.4926 <sub>1</sub>	30 <sub>4</sub>	0.1 <sub>1</sub>
900	–	–	–	0.44297 <sub>1</sub>	>100	0.15 <sub>1</sub>	0.3101 <sub>1</sub> /0.4933 <sub>1</sub>	>100	0.1 <sub>1</sub>
950	–	–	–	0.44298 <sub>1</sub>	>100	0.15 <sub>1</sub>	0.2847 <sub>1</sub> /0.5370 <sub>2</sub>	–	–
750T	–	–	–	0.44466 <sub>1</sub>	>100	0.11 <sub>1</sub>	–	–	–

Примечание: 750T – после осаждения покрытия выполнен отжиг (1000°C, 1 ч,  $10^{-4}$  Па).

**Таблица 2.** Результаты полнопрофильного анализа танталовых покрытий, осажденных на подложку из вольфрама при различных температурах:  $a, c$  – параметры решеток,  $L$  – размер кристаллитов,  $e$  – микроискажение решеток

$T, ^\circ\text{C}$	ОЦК-фаза			ОЦТ-фаза			ГПУ-фаза		
	$a, \text{нм}$	$L, \text{нм}$	$e, \%$	$a/c, \text{нм}$	$L, \text{нм}$	$e, \%$	$a/c, \text{нм}$	$L, \text{нм}$	$e, \%$
700	0.328 <sub>2</sub>	–	–	1.0148 <sub>6</sub> /0.5285 <sub>3</sub>	>100	0.06 <sub>2</sub>	–	–	–
750	0.325 <sub>2</sub>	–	–	1.0147 <sub>4</sub> /0.5272 <sub>2</sub>	>100	0.09 <sub>2</sub>	–	–	–
800	0.3299 <sub>4</sub>	50 <sub>5</sub>	0.09 <sub>1</sub>	–	–	–	–	–	–
850	0.3306 <sub>3</sub>	50 <sub>8</sub>	0.05 <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–
900	0.3306 <sub>5</sub>	90	0.07 <sub>1</sub>	0.9906 <sub>8</sub> /0.5353 <sub>5</sub>	25 <sub>8</sub>	0.01 <sub>1</sub>	0.28435 <sub>7</sub> /0.5293 <sub>4</sub>	>100	0.3 <sub>1</sub>
700T	0.32971 <sub>2</sub>	>100	0.07 <sub>2</sub>	–	–	–	0.2848 <sub>2</sub> /0.5367 <sub>6</sub>	–	–

Примечание: 700T – после осаждения покрытия выполнен отжиг (1000°C, 1 ч,  $10^{-4}$  Па).

На рис. 7 представлена типичная кривая анодного растворения полученного покрытия на основе  $\alpha$ -Та (осаждение при  $T = 700^\circ\text{C}$  на подложке из Ст3, кривая 1) в сравнении с массивным образцом тантала (2) и нержавеющей сталью 12X18H10T (3). Видно, что представленные материалы способны пассивироваться и образовывать защитную пленку: об этом свидетельствует наличие вертикальных областей с низкими токами. Протяженность областей пассивного состояния для массивного Та и Ст3 с покрытием составила 1.4 и 1.8 В соответственно, тогда как для образца 12X18H10T в 1.5–2 раза меньше – 1.0 В. Скорость коррозии в пассивном состоянии (при  $E = 0.3$  В) для массивного Та, Ст3 с покрытием и 12X18H10T составила 2. 20 и 300 мкА/см<sup>2</sup> соответственно. Таким образом, по коррозионной стойкости Ст3 с танталовым покрытием превосходит 12X18H10T и уступает только массивному танталовому образцу.

Рассмотрим подробнее кинетику осаждения покрытий. На рис. 16 представлена зависимость Аррениуса для осаждения на Ст3 и вольфраме. Найденные значения энергии активации процесса CVD ( $E_a$ ) на подложках из Ст3 и вольфрама составили 68 и 28 кДж/моль соответственно. В работах [3, 16, 17] приведены  $E_a$  для процессов CVD: для области химической кинетики  $E_a = 100$ –300, для диффузионной  $\sim 30$  кДж/моль. Как видно, найденные в нашей работе  $E_a$  находятся ближе к значениям для диффузионной кинетики. В работе [18] было исследовано осаждение молибдена на стекло и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исходя из системы  $\text{MoCl}_5$ –Zn. Предполагается, что процесс идет через стадию восстановления парами цинка адсорбированных на поверхности подложки молекул  $\text{MoCl}_5$ . Можно полагать, что в нашем опыте CVD идет через восстановление адсорбированных на подложке молекул  $\text{TaBr}_5$ . Сравним склонность подложек к адсорбции  $\text{TaBr}_5$ . Для этого воспользуемся энтальпией образования интерметаллидов  $\Delta H_{\text{MeTa}}$

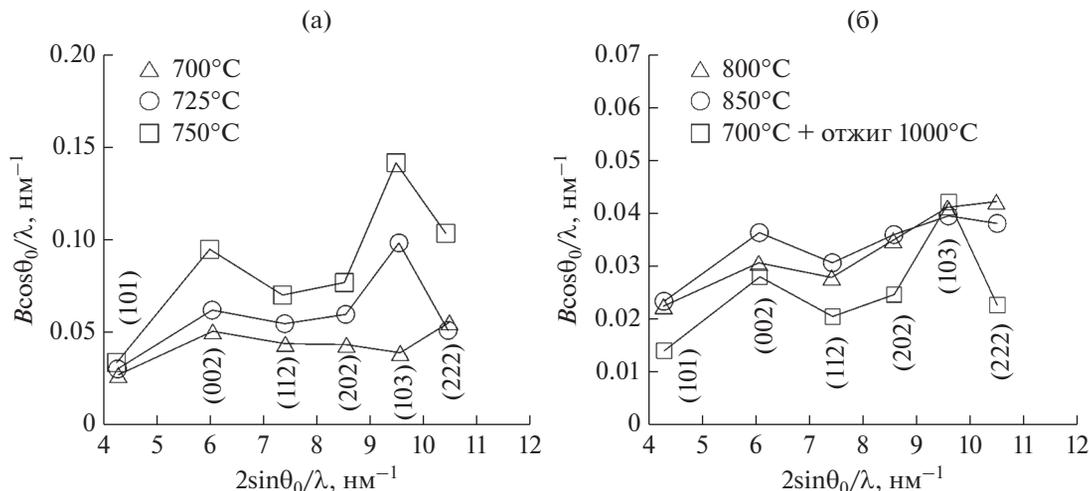


Рис. 5. Зависимости Вильямсона–Холла для ОЦК тантала, осажденного в системе TaV<sub>5</sub>–Cd на подложку из Ст3 (а) и вольфрама (б).

(где Me – металл подложки), которые найдем по модели Миеды [19] с помощью программы [20].  $\Delta H_{\text{FeTa}}$ ,  $\Delta H_{\text{W-Ta}}$ ,  $\Delta H_{\text{Cu-Ta}}$  составили  $-22.2$ ,  $-11.0$  и  $+2.71$  кДж/моль соответственно. В работе [19] было показано, что для  $\Delta H$  разница в 5–10 кДж/моль является значимой и, например, соответствует росту числа стабильных промежуточных фаз в бинарной системе. Таким образом, в ряду подложек (медь, вольфрам, Ст3) скорость осаждения возрастает и согласуется с отрицательной  $\Delta H_{\text{MeTa}}$ , что можно связать с усилением в нем адсорбционного взаимодействия.

Обсудим структурные особенности осажденного тантала. Чистый тантал является удобной модельной системой для изучения фазовых пере-

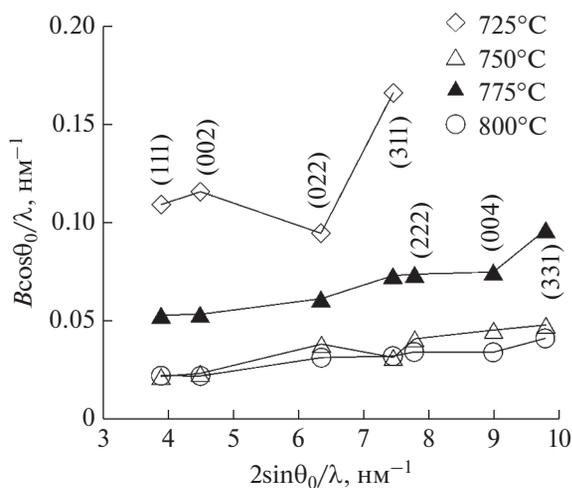


Рис. 6. Зависимости Вильямсона–Холла для ГЦК тантала, осажденного в системе TaV<sub>5</sub>–Cd на подложку из Ст3.

ходов между ОЦК-, ГЦК-, ГПУ- и ОЦТ-структурами в процессах роста кристаллов или пластической деформации. В работе [8] было показано, что при деформации массивного образца  $\alpha$ -Та наблюдается формирование неравновесных ГЦК- и ГПУ-кристаллов малого размера (10–20 нм), которые, как предполагают авторы, сформировались из ОЦК-матрицы по деформационному механизму. В работе [21] образование ГЦК-решетки для Та было показано методом молекулярной динамики. Формирование кристаллической ГЦК-решетки характерно не только для тантала, но и других ОЦК металлов [22]. Предполагается,

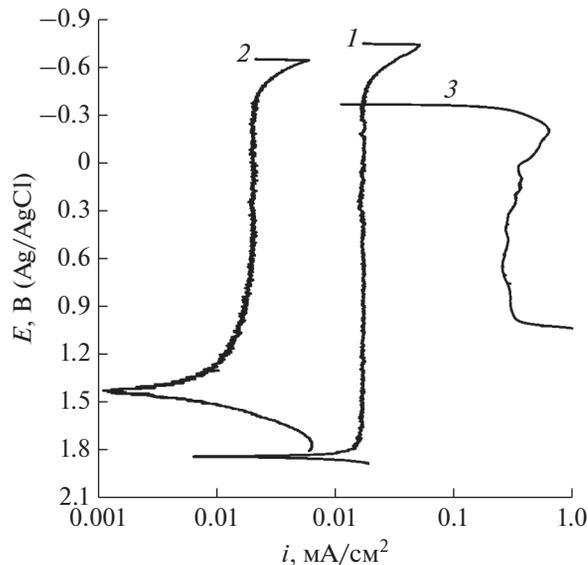


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые в 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (1) – тантал, (2) – 12X18H10T, (3) – танталовое покрытие, осажденное на Ст3 при  $T=700^\circ\text{C}$ .

**Таблица 3.** Расчет вероятности дефектов упаковки в осажденных танталовых покрытиях с ОЦК- и ГЦК-структурой на подложках из Ст3 и вольфрама:  $T$  – температура осаждения,  $L_{\text{eff}(101)}$ ,  $L_{\text{eff}(002)}$ ,  $L_{\text{eff}(111)}$  – эффективные размеры кристаллитов, найденные по отдельным линиям,  $\alpha$  и  $\beta$  – вероятность деформационных и двойниковых дефектов упаковки соответственно

Подложка	$T, ^\circ\text{C}$	ОЦК-фаза			ГЦК-фаза		
		$L_{\text{eff}(101)}, \text{нм}$	$L_{\text{eff}(002)}, \text{нм}$	$(1.5\alpha + \beta) \times 1000$	$L_{\text{eff}(111)}, \text{нм}$	$L_{\text{eff}(002)}, \text{нм}$	$(1.5\alpha + \beta) \times 1000$
Ст3	700	41.7	39.6	0.49	–	–	–
	725	40.1	17.40	12	10.2	8.1	20
	750	54.9	>100	–	66.3	48.6	4.3
	775	–	–	–	19.6	19.9	–
	800	–	–	–	102.0	98.8	0.25
	850	–	–	–	78.2	92.7	–
	900	–	–	–	261.0	211.0	0.70
	950	–	–	–	256.7	227.3	0.39
	750Т	–	–	–	>100	>100	–
W	800	75.1	54.6	1.9	–	–	–
	850	94.4	61.2	2.2	–	–	–
	700Т	115.0	102.0	0.4	–	–	–

Примечание: 700Т и 750Т – после осаждения покрытия выполнен отжиг ( $1000^\circ\text{C}$ , 1 ч,  $10^{-4}$  Па).

что ГЦК-структура в тонких пленках для ОЦК металлов стабилизируется вследствие деформации тонких пленок под влиянием поверхностных сил [23]. Интересно отметить, что мелкие частицы также могут иметь ГЦК-структуру, это явление может иметь поверхностный эффект, но не связанный с подложкой [24]. В дополнение заметим, что некоторые ГЦК металлы, такие как Ni, при осаждении в виде тонких пленок могут образовывать ГПУ атомную укладку. В нашей работе ГЦК-кристаллы тантала были получены на Ст3 при  $T \geq 725^\circ\text{C}$ . Кроме того, в результате отжига происходил фазовый переход от стабильной ОЦК-фазы к неравновесной ГЦК-фазе, что, на первый взгляд, необычно. В связи с этим, образование ГЦК-кристаллов тантала при  $T \geq 725^\circ\text{C}$  в ходе CVD или в результате отжига можно связать с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$  в Ст3 (критические точки для Ст3 –  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$  наблюдаются при  $T = 735$  и  $850^\circ\text{C}$ ). Другим проявлением влияния матрицы на покрытия являются обнаруженные в покрытии дефекты. Особо следует отметить дефекты упаковки, поскольку они являются элементами других кристаллических структур и могут являться зародышами новых фаз. Можно полагать, что обнаруженные дефекты упаковки в осажденном ОЦК тантале в плоскостях  $\{112\}$  и в ГЦК тантале в плоскостях  $\{111\}$  тесным образом связаны с механизмами формирования неравновесных ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-фаз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, раствовой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, поляризационных кривых исследованы кинетика и механизмы безводородного CVD защитных танталовых покрытий в системе TaVr<sub>5</sub>-Cd на подложках из Ст3, вольфрама и меди в интервале температур 700–950°C.

Показано, что:

1. В результате CVD в системе TaVr<sub>5</sub>-Cd при температуре 700–950°C были получены танталовые покрытия на подложках из Ст3, вольфрама и меди толщиной 2.8–15.7, 2.2–5.3 и 2.0 мкм соответственно. Определенная энергия активации процесса осаждения танталового покрытия в системе TaVr<sub>5</sub>-Cd при температуре 700–900°C на подложках из Ст3 и вольфрама (68 и 28 кДж/моль соответственно), указывает на диффузионную лимитирующую стадию CVD. В ряду подложек медь, вольфрам, Ст3 скорость осаждения танталового покрытия в системе TaVr<sub>5</sub>-Cd возрастает и согласуется с отрицательной энтальпией образования интерметаллидов  $\Delta H_{\text{MeTa}}$ , где (Me – металл подложки), что можно связать с усилением в нем адсорбционного взаимодействия между подложкой и TaVr<sub>5</sub>, химического сродства подложки и тантала.

2. На подложке из Ст3 при  $T = 700$ – $750^\circ\text{C}$  осадились покрытия на основе  $\alpha$ -Ta с размером кристаллитов  $L > 100$  нм и микроискажениями ре-

шетки  $e = 0.19\text{--}0.6\%$ , при  $T = 800^\circ\text{C}$  и выше – рыхлые покрытия на основе ГЦК тантала ( $a_{\text{fcc}} = 0.44297\text{--}0.44515$  нм,  $L \geq 90$  нм,  $e = 0.12\text{--}0.48\%$ ) с примесью пластинчатых кристаллов ГПУ тантала ( $a_{\text{hcp}} = 0.2847\text{--}0.3101$  нм,  $c_{\text{hcp}} = 0.4926\text{--}0.5370$  нм,  $L \geq 30$  нм,  $e = 0.1\%$ ). На вольфраме при  $T = 700\text{--}750^\circ\text{C}$  осаждались плотные крупнокристаллические покрытия на основе ОЦТ  $\beta$ -Та ( $a_{\text{bcc}} = 1.0147\text{--}1.0148$  и  $c_{\text{bcc}} = 0.5272\text{--}0.5285$  нм,  $e = 0.06\text{--}0.09\%$ ), при  $T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$  – на основе  $\alpha$ -Та ( $L \geq 50$  нм,  $e = 0.05\text{--}0.09\%$ ). На меди при температуре  $800^\circ\text{C}$  осаждалось покрытие, представляющее собой смесь  $\alpha$  и  $\beta$  тантала.

3. Рассчитанные путем гармонического анализа дифракционных линий по Уоррену суммы вероятностей деформационных ( $\alpha$ ) и двойниковых ( $\beta$ ) дефектов упаковки ( $1.5 \alpha + \beta$ ) в осажденном ОЦК (в плоскостях  $\{112\}$ ) и ГЦК (в плоскостях  $\{111\}$ ) тантала составили 0.04–1.2 и 0.03–2%. Предполагается, что обнаруженные дефекты упаковки тесным образом связаны с механизмами формирования неравновесных ОЦТ-, ГЦК- и ГПУ-фаз тантала.

4. Дополнительный отжиг ( $1000^\circ\text{C}$ ) покрытия на основе  $\beta$ -Та (вольфрамовая подложка) приводил к образованию  $\alpha$ -Та, тогда как отжиг покрытия на основе  $\alpha$ -Та (подложка из Ст3) приводил к образованию ГЦК тантала. Предполагается, образование ГЦК-кристаллов тантала на подложке из Ст3 при  $T \geq 725^\circ\text{C}$  в ходе CVD или в результате отжига связано с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$  в Ст3.

5. Осажденные с помощью безводородного CVD танталовые покрытия на основе  $\alpha$ -Та показали высокие коррозионные свойства, вид поляризационных кривых для покрытий был близок к таковому для массивного образца тантала.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Терешкиной С.А. за съемку рентгеновских дифрактограмм. Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3). Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисенко Г.В. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 425 с.
2. Kodas T.T., Hampden-Smith M.J. *The Chemistry of Metal CVD*. Weinheim, New York Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1994. 530 p. <https://doi.org/10.1002/9783527615858>
3. Carlsson J.O., Martin P.M. *Chemical Vapor Deposition // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Elsevier, 2010. 888 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7>
4. Goncharov O.Y., Treshchev S.Y., Lad'yanov V.I., Faizullin R.R., Guskov V.N., Baldaev L.Kh. // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 10. P. 1064. <https://doi.org/10.1134/S0020168517100089>
5. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х. // *Известия Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова*. 2015. V. 4. P. 3.
6. Dorofeev G.A., Streletskii A.N., Povstugar I.V., Protasov A.V., Elsukov E.P. // *Colloid J.* 2012. V. 74. № 6. P. 675. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12060051>
7. Warren B.E. *X-Ray Diffraction*. N.Y.: Dover Publications, 1990. 381 p.
8. Janish M.T., Kotula P.G., Boyce B.L., Carter C.B. // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. № 10. P. 3706. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8931-2>
9. Marcus R.B., Quigley S. // *Thin Solid Films* 1968. V. 2. № 5. P. 467. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(68\)90060-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(68)90060-6)
10. Feinstein L.G. // *Thin Solid Films* 1973. V. 16. P. 129.
11. Lee S.L., Cipollo M., Windover D., Rickard C. // *Surf. Coatings Technol.* 1999. V. 120–121 P. 44. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00337-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00337-0)
12. Denbigh P.N., Marcus R.B. // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. № 12. P. 4325. <https://doi.org/10.1063/1.1708037>
13. Janish M.T., Mook W.M., Carter C.B. // *Scr. Mater.* 2015. V. 96. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.010>
14. Сапегина И.В., Трещев С.Ю., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2018. V. 20. № 4. P. 563.
15. Massalski T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.
16. Spear K.E., Dirckx R.R. // *Pure Appl. Chem* 1990. V. 62. № 1. P. 89.
17. Choy K.L. // *Prog. Mater. Sci.* 2003. V. 48. № 2. P. 57. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3)
18. Juppo M., Vehkamäki M., Ritala M., Leskelä M. // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1998. V. 16. № 5. P. 2845. <https://doi.org/10.1116/1.581430>
19. Miedema A.R., de Châtel P.F., de Boer F.R. // *Phys. B+C* 1980. V. 100. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6)
20. Debski A., Debski R., Gasior W. // *Arch. Metall. Mater.* 2014. V. 59. № 4. P. 1337. <https://doi.org/10.2478/amm-2014-0228>
21. Pan Z., Li Y., Wei Q. // *Acta Mater.* 2008. V. 56. № 14. P. 3470. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.025>
22. Wang S.J., Wang H., Du K., Zhang W., Sui M.L., Mao S.X. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. <https://doi.org/10.1038/ncomms4433>
23. Knepper R.A. // *Thermomechanical Behavior and Microstructure Evolution Of Tantalum Thin: Dissertation* PHD. Cornell University, 2007. 153 p.
24. Shen T., Meng W., Wu Y., Lu X. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 277. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.017>

## Mechanisms and Kinetics of Protective Tantalum Coatings Deposition by the Hydrogen-Free CVD Method

A. N. Lubnin<sup>1,\*</sup>, V. I. Ladyanov<sup>1</sup>, B. E. Pushkarev<sup>1</sup>, I. V. Sapegina<sup>1</sup>, R. R. Faizullin<sup>1</sup>, S. Yu. Treschev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia*

*\*e-mail: qrcad@udman.ru*

The kinetics and mechanisms of the hydrogen-free CVD method for protective tantalum coatings in the Ta-Br<sub>5</sub>-Cd system on St3, tungsten and copper substrates at the temperature range 700–950°C have been investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, glow-discharge optical emission spectroscopy, and polarization curves. The thickness of the coatings obtained on St3, tungsten, and copper was 2.8–15.7, 2.2–5.3, and 2.0 μm respectively. The calculated activation energy of the CVD process during deposition on St3 and tungsten (68 and 28 kJ/mol, respectively) indicates a diffusion-limiting stage. In the series of copper-tungsten-St3 substrates, the deposition rate of the tantalum coating increases and agrees with the negative enthalpy of formation of intermetallic compounds  $\Delta H_{MeTa}$ , where (Me is the substrate metal), which is associated with an increase in the adsorption interaction between the substrate and TaBr<sub>5</sub> in it. It is shown that dense coatings based on  $\alpha$ -Ta are deposited on St3 at  $T = 700$ – $750^\circ\text{C}$ , and loose coatings based on fcc tantalum with an admixture of lamellar crystals of hcp tantalum at  $T = 800^\circ\text{C}$  and higher. Accordingly, on tungsten at  $T = 700$ – $750^\circ\text{C}$ , they are dense based on bct  $\beta$ -Ta, at  $800$ – $900^\circ\text{C}$  – loose ones based on  $\alpha$ -Ta. A coating was obtained on copper at  $800^\circ\text{C}$ , which was a mixture of  $\alpha$  and  $\beta$  phases. The sums of the probabilities of deformation ( $\alpha$ ) and twinning ( $\beta$ ) stacking faults (SF) ( $1.5\alpha + \beta$ ) in the deposited bcc (in the {112} planes) and fcc (in the {111} planes) tantalum, calculated by harmonic analysis of diffraction lines according to Warren, ranged from 0.04 up to 1.2 and from 0.03 to 2%, respectively. It is assumed that the discovered SFs are closely related to the mechanisms of formation of nonequilibrium bct, fcc, and hcp tantalum phases. Additional annealing ( $1000^\circ\text{C}$ ) of the coating based on  $\beta$ -Ta (tungsten substrate) led to the formation of  $\alpha$ -Ta, while annealing of the coating based on  $\alpha$ -Ta (substrate from St3) led to the formation of fcc tantalum. It is assumed that the formation of fcc tantalum crystals on a St3 substrate at  $T \geq 725^\circ\text{C}$  during CVD or as a result of annealing is associated with the  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transition in St3. The obtained coatings based on  $\alpha$ -Ta showed high corrosion properties.

**Keywords:** CVD, coatings, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, stacking faults, bct tantalum, fcc tantalum, hcp tantalum, activation energy, limiting stage.