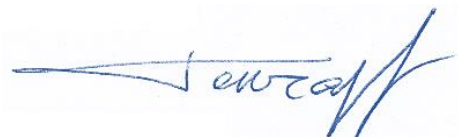


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи



Гончаров Олег Юрьевич

**Физико-химические основы низкотемпературного газофазного
осаждения тугоплавких покрытий восстановлением галогенидов
металлами**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора химических наук

Ижевск 2026

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	17
1.1. Виды и применение химического газофазного осаждения	17
1.1.1. Химическое газофазное осаждение, особенности и применение	17
1.1.2. Варианты организации процесса химического газофазного осаждения ...	18
1.2. Кинетика и механизмы CVD-процессов	21
1.3. Формирование структуры, диффузия и напряжения CVD-покрытий	28
1.3.1. Адсорбция и формирование структуры покрытий	28
1.3.2. Твердофазная диффузия при осаждении покрытий	32
1.3.3. Формирование напряжений при осаждении покрытий	38
1.4. Термодинамика осаждения покрытий	42
1.4.1. Термодинамический анализ химических процессов	42
1.4.2. Термодинамическое моделирование (ТДМ)	45
1.4.3. Термодинамическое моделирование CVD-систем	49
1.5. Осаждение тугоплавких материалов	52
1.5.1. Осаждение покрытий молибдена	54
1.5.2. Осаждение покрытий тантала	55
1.5.3. Осаждение покрытий карбидов тантала	59
1.5.4. Осаждение покрытий HfC, HfB ₂ , Re	61
1.6. Реагенты для газофазного осаждения и их дозирование	63
1.6.1. Проблемы и способы дозирования CVD-реагентов	63
1.6.2. Металлоорганические реагенты и карбонилы	66
1.6.3. Пиролиз и водородное восстановление неорганических соединений	68
1.6.4. Безводородное восстановление галогенидов	70
1.6.5. Галогениды, применяемые для осаждения тугоплавких покрытий	74
1.7. Оборудование для химического газофазного осаждения	85
1.7.1. Состав оборудования для термического CVD	85
1.7.2. Системы дозирования реагентов CVD	88
1.7.3. Реакторы с термической активацией осаждения покрытий	91

1.7.4. Разработка CVD-оборудования в России	92
1.8. Выводы	98
Глава 2. Термодинамическое моделирование осаждения покрытий	101
2.1. Методика термодинамического моделирования осаждения покрытий	101
2.1.1. Термодинамическая модель осаждения CVD-покрытий	101
2.1.2. Математическая модель для расчёта равновесного состава	102
2.1.3. Алгоритм и программа для термодинамического моделирования	105
2.2. Полнота и достоверность термодинамических данных	108
2.2.1. Проблематика оценки термодинамических данных	108
2.2.2. Методика аппроксимации термодинамических свойств	110
2.2.3. Тестирование методики на галогенидах Ti, Zr, Hf	112
2.2.4. Приведение данных к формату термодинамических баз	119
2.2.5. Влияние состава компонентов на достоверность моделирования	126
2.2.6. Выводы	128
2.3. Методика оценки состава слоев покрытий	130
2.3.1. Проблемы прогнозирования состава слоев покрытий	130
2.3.2. Модель многослойных структур для слоёв покрытий	131
2.3.3. Тестирование методики оценки составов слоёв покрытий на сплавах: Fe-Cr и Fe ₇₅ Cr ₁₅ B ₁₅ , Fe-Mo, Fe ₇₀ Si ₁₅ B ₁₅	132
2.3.3.1. Системы «Fe-Cr – воздух»	134
2.3.3.2. Экспериментальные исследования окалин на сплавах Fe-Cr	137
2.3.3.3. Окарины на сплавах Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅ , Fe ₇₀ Si ₁₅ B ₁₅ , Fe-Mo	141
2.3.4. Выводы	151
Глава 3. Термодинамика осаждения покрытий на основе Mo, Ta, Hf	153
3.1. Термодинамика газофазного восстановления MoCl ₅ кадмием (цинком)	153
3.2. Термодинамика газофазного восстановления галогенидов Ta	162
3.3. Термодинамика газофазного осаждения карбидов тантала	172
3.4. Термодинамика газофазного осаждения карбида гафния	182
3.5. Анализ лимитирующих стадий процесса осаждения	188
3.6. Выводы	194

Глава 4. Физико-химические основы практических приложений CVD-процессов	196
4.1. Требования к организации CVD-процессов с металлами восстановителями ..	196
4.2. Функциональная организация CVD-процесса	199
4.3. Физико-химические основы дозирования паров реагентов	203
4.4. Термодинамический анализ коррозионной стойкости материалов в горячей зоне .	208
4.5. Организация реакционного пространства и методика осаждения	217
4.6. Методика синтеза галогенидов тугоплавких металлов	224
4.7. Выводы	225
Глава 5. Осаждение и исследование покрытий	226
5.1. Методики исследования покрытий	226
5.2. Осаждение покрытий в экспериментальных кварцевых реакторах	233
5.3. Осаждение покрытий молибдена на установке ЭУ-ЛП	246
5.4. Осаждение покрытий тантала на установке ЭУ-ЛП	260
5.5. Осаждение покрытий карбидов тантала на установке ЭУ-ЛП	294
Заключение	318
Список сокращений и условных обозначений	320
Список литературы	321
Приложения	366
Приложение А. Схемы и описание установки ЭУ-ЛП	366
Приложение В. Дозаторы - смесители установки ЭУ-ЛП	371
Приложение С. Описание реакторных блоков установок ЭУ	375
Приложение D. Мнемосхема управления установкой ЭУ-ЛП	380

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Химическое газофазное (парофазное) осаждение (Chemical Vapour Deposition – CVD) является одним из широко востребованных методов осаждения покрытий из газовой фазы. Методы CVD позволяют получать материалы высокой чистоты, управлять составом и структурой получаемых материалов, регулируя концентрации реагентов и скорости их подачи к поверхности, а также осаждать покрытия на поверхности изделий сложной формы. При проведении CVD не требуется дорогостоящее высоковакуумное оборудование, осаждение проводится при атмосферном давлении или в «среднем» вакууме (выше 100 Па), что позволяет достигать более высоких скоростей осаждения, чем при использовании высоковакуумных методов. Покрытия осаждаются при температурах существенно ниже температур плавления, что весьма актуально для тугоплавких металлов и соединений: боридов, карбидов, силицидов, нитридов, оксидов. Нагрев подложек при осаждении покрытий, кроме того, способствует диффузионному взаимодействию на границе раздела фаз, обеспечивая высокую адгезию.

Свойства CVD-покрытий определяются, в основном, материалами покрытия и подложки, а также условиями осаждения. Покрытия могут иметь высокую коррозионную стойкость в определенных средах, высокую жаростойкость, износостойкость, уникальные оптические, электрические, магнитные и другие свойства. Поэтому материалы с покрытиями находят применение в различных важнейших отраслях промышленности: в авиационной, космической, ядерной, химической, электронной, электротехнической, медицинской и других.

Тугоплавкие покрытия, такие как покрытия на основе Ta, Re, Mo, карбидов TaC, HfC, борида HfB₂ находят применение в различных областях техники. Их используют в тонкопленочных конденсаторах, резисторах, геттерах и других электронных и электровакуумных устройствах. Например, рений входит в состав катализаторов, применяемых в ряде химических процессов, а высокая устойчивость к контактному дугам позволяет использовать рениевые покрытия для защиты электроконтактов.

Коррозионная стойкость тантала в агрессивных средах делает его незаменимым материалом, как в химическом машиностроении, так и в медицине. Тонкие пленки Та находят применение, также, в рентгенооптике. Перспективно нанесение металлических пленок в качестве буферных промежуточных слоев с последующим созданием на них керамических (оксидных, боридных, и т.д.) жаростойких, жаропрочных и износостойких покрытий.

Более широкое внедрение CVD-технологий имеет ограничения, связанные с природой используемых реагентов и условиями проведения процессов.

Применение металлоорганических и легко разлагающихся неорганических соединений (например, карбониллов, боранов) позволяют получать покрытия при относительно низких температурах (пиролиз при 1073 – 773 К). Однако при пиролизе металлоорганических реагентов в покрытиях могут сосаждаться примеси (углерод, кислород, азот), а низкие температуры не способствуют хорошей адгезии покрытий.

Пиролиз галогенидов для получения покрытий требует достаточно высоких температур (до 2273К), что делает его невозможным для многих подложек с невысокими температурами плавления.

Чтобы снизить температуры осаждения покрытий пиролиз галогенидов часто заменяют их водородным восстановлением. Применение водорода для восстановления галогенидов может приводить к водородному охрупчиванию конструкционных материалов, подложки и покрытия. Кроме того, многие подложки подвергаются коррозии в галогенидах и галогеноводородах.

Для процессов CVD актуально снижение температуры осаждения без потери качества покрытий, при одновременном снижении рисков коррозионного разрушения материалов и исключения деградации свойств материалов в результате водородного охрупчивания.

В связи с этим, актуальной является задача разработки новых подходов к осаждению покрытий, которые позволили бы реализовать низкотемпературный процесс, исключая необходимость применения водорода и минимизировать образование нежелательных примесей. Для решения этой задачи необходим научно обоснованный выбор прекурсоров, термодинамический анализ возможных реакций осаждения покрытий, а также практическая разработка необходимого оборудования и отработка новых методик осаждения покрытий на оборудовании.

Цели и задачи

Целью работы являлась разработка физико-химических основ нового подхода к нанесению тугоплавких покрытий, обеспечивающего проведение процесса осаждения при пониженных температурах и использование реагентов с более низкой коррозионной активностью по сравнению с аналогами.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Анализ осаждения покрытий с использованием в качестве реагентов паров бромидов и металлов-восстановителей, сравнение с используемыми в настоящее время методиками;

2. Термодинамическая оценка условий осаждения покрытий в многокомпонентных системах «галогенид металла – металл-восстановитель»: « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{MoCl}_5 - \text{Zn}$ », « $\text{TaBr}_5 (\text{TaCl}_5) - \text{Cd}$ », « $\text{TaBr}_5 (\text{TaCl}_5) - \text{Zn}$ », « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ », а также анализ систем с оксидными слоями « $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{B} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Si} - \text{B} - \text{He} - \text{воздух}$ » и силикатных стекол « $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ »;

3. Оценка устойчивости конструкционных материалов, используемых для создания реакционной камеры и некоторых подложек в реакционной среде для осаждения тантала в системах « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd} - \text{M}$ » (M – различные металлы и сплавы);

4. Обеспечение полноты и достоверности сведений о термодинамических свойствах возможных компонентов исследуемых термодинамических систем для повышения точности расчётов;

5. Разработка методики теоретического анализа составов слоев в многослойных и градиентных покрытиях, образующихся при CVD;

6. Разработка методик и оборудования для обеспечения процесса осаждения с применением выбранных реагентов, процессов и условий осаждения. Требования к процессу: а) точное дозирование реагентов, в том числе паров металлов, б) подача реагентов в реактор по нескольким отдельным каналам, в) устойчивость оборудования к воздействию используемых реагентов, г) наличие системы управления работой оборудования и параметрами проведения процесса осаждения покрытий; д) наличие системы улавливания паров токсичных металлов-восстановителей (кадмия) и их галогенидов».

7. Получение и исследование покрытий в системах « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{TaBr}_5 (\text{TaCl}_5) - \text{Cd}$ », « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ », « $\text{HfI}_4 - \text{BCl}_3 - \text{Mg}$ », « $\text{ReCl}_5 - \text{Cd}$ », а также в системах с

образованием оксидных покрытий «Fe – Mo – воздух», Fe – Cr – воздух, «Fe – Cr – В – воздух».

Научная новизна

1. Разработан новый безводородный подход к газофазному осаждению тугоплавких покрытий восстановлением паров галогенидов металлов парами Cd и Zn, обеспечивающий снижение температуры осаждения на 150–250 К, исключение водородного охрупчивания и уменьшение коррозионного воздействия реагентов.

2. На основе термодинамического моделирования впервые определены оптимальные условия осаждения однофазных покрытий Mo, Ta и TaC в системах «MoCl₅ – Cd», «TaBr₅ – Cd», «TaBr₅ – CCl₄ – Cd», установлены температурные границы смены лимитирующих стадий CVD-процессов в указанных системах.

3. Создана новая корреляционная методика оценки термодинамических свойств соединений (теплоёмкость, энтальпия образования, энтропия) с погрешностью не более 8 %, с помощью которой впервые оценены свойства 108 веществ и обеспечена полнота термодинамического анализа.

4. Предложена оригинальная методика послойного термодинамического анализа, впервые позволившая прогнозировать градиент фазового состава по глубине CVD-покрытий. Достоверность методики подтверждена согласием с экспериментом для систем на основе Fe-Cr и покрытий.

5. Экспериментально подтверждены термодинамические прогнозы и впервые получены покрытия Ta, Mo, Re, TaC, HfC, HfB₂ в системах с металлом-восстановителем. Установлены температурные интервалы формирования β-Ta (≤973 К) и α-Ta (≥1023 К); обнаружено увеличение скорости роста покрытий при объемном прогреве газовой фазы; выявлено кинетическое подавление образования Fe₂Ta на границе «Ta–сталь» при T < 1000 К.

6. Разработаны и физико-химически обоснованы новые методики и устройства точного дозирования конденсированных реагентов, а также выбор никеля и молибдена в качестве конструкционных материалов для CVD-реакторов. Сформулированы и реализованы научно-технические принципы проектирования модульных CVD-установок для безводородного осаждения тугоплавких покрытий.

Теоретическая значимость работы

Развиты научные представления об особенностях химического газофазного осаждения тугоплавких металлов и соединений при использовании металлов-восстановителей вместо водорода. Показано, что применение металлов-восстановителей позволяет снизить температуры осаждения покрытий на 150–250 К.

Теоретически обоснованы методы термодинамической оценки оптимальных условий осаждения различных видов конденсационных и диффузионных покрытий. Установлены температурные границы смены лимитирующих стадий CVD-процессов в системах «TaBr₅–Cd», «MoCl₅–Cd» и «TaBr₅–CCl₄–Cd».

Предложена оригинальная методика послойного термодинамического анализа, позволяющая прогнозировать фазовый и химический состав конденсационных и диффузионных слоев покрытий в зависимости от условий осаждения, а также оценивать механизмы формирования покрытий.

Новая корреляционная методика оценки термодинамических свойств представляет интерес для согласования данных в термодинамических базах и обеспечения полноты анализа многокомпонентных систем. С её помощью получены новые сведения о термодинамических свойствах 108 химических соединений.

Практическая значимость работы

Разработана новая методика безводородного химического газофазного осаждения покрытий с использованием паров металлов-восстановителей, имеющая следующие преимущества по сравнению с существующими: сравнительно низкие температуры осаждения покрытий (для подложек с температурой плавления не ниже ~ 873 К), пониженная коррозионная активность реагентов, исключение водорода из процесса осаждения и высокая чистота получаемых покрытий.

Экспериментально определены оптимальные условия осаждения покрытий Mo, Re, α-Ta, β-Ta, TaC, HfC, HfB₂ на различных подложках с помощью новой безводородной низкотемпературной методики осаждения. Разработанные способы осаждения Ta и карбидов тантала защищены патентами РФ.

Определены условия формирования альфа- и бета-тантала в процессе осаждения в зависимости от условий осаждения и материала подложки.

Физико-химически обоснованы методики и запатентованы устройства

высокоточного дозирования конденсированных реагентов, а также разработаны типовые унифицированные модули для CVD-оборудования. На их базе созданы многофункциональные CVD-установки, обеспечивающие работу с различными реагентами и автоматизированное управление процессом. В составе оборудования реализована система утилизации, гарантирующая безопасность при работе с токсичными реагентами.

Результаты работы и разработанные установки могут быть использованы в учебном процессе при подготовке специалистов в области химии, физики конденсированного состояния, микроэлектроники и материаловедения.

Методология и методы исследования

Методологическая основа диссертационной работы базируется на комплексном подходе к исследованию процессов химического газофазного осаждения, объединяющем теоретическое моделирование, экспериментальную реализацию процессов и всесторонний анализ полученных покрытий с использованием современных физико-химических методов.

Прогнозирование процессов химического газофазного осаждения покрытий, оценка условий протекания процессов осаждения и их оптимизация проводились с использованием методов термодинамического моделирования.

Для анализа состава слоев конденсационных и диффузионных покрытий, образующихся в процессах CVD и окисления, использовалась разработанная автором методика послойного термодинамического анализа состава покрытий.

При проведении расчётов термодинамических систем использовались предложенные автором методики обеспечения полноты, достоверности и согласованности термодинамических данных.

Осаждение покрытий проводилось с использованием разработанной автором методики, в которой носителем материала покрытия являются бромиды (или хлориды), а в качестве восстановителя используются металлы-восстановители. Кроме того, использовалась методика получения покрытий из смеси хлоридов с водородом.

Фазовый и текстурный анализ образцов и покрытий проводился на дифрактометрах ДРОН-3М, ДРОН-2, ДРОН-6 и ДАРТ-УМ I.

Послойный элементный анализ и оценка толщины покрытий выполнялись

методом оптико-эмиссионной спектроскопии в тлеющем разряде (GDOES - Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) на спектрометре GDA 650 HR.

Исследования состава и химического строения поверхностных слоёв покрытий проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150.

Структура покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Thermo Fisher Scientific Quattro S» с электронной пушкой с полевой эмиссией, который оснащен системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX «Octane Elect Plus EDS System».

Положения, выносимые на защиту

1. Физико-химические основы газофазного осаждения тугоплавких покрытий восстановлением паров галогенидов металлов парами металлов-восстановителей, позволяющие, в отличие от традиционных методов, исключить водородное охрупчивание, снизить температуру осаждения и минимизировать коррозионное воздействие реагентов на подложку и реактор.

2. Результаты термодинамического моделирования гетерогенных систем «галогенид тугоплавкого металла – Cd (или Zn)», на основании которых определены области осаждения однофазных покрытий Mo, Ta и TaC; установленные закономерности смены лимитирующих стадий CVD-процессов.

3. Новая корреляционная методика сравнительной оценки термодинамических свойств химических соединений (теплоёмкости, энтальпии образования, энтропии), адаптированная для компьютерных расчётов, обеспечивающая получение согласованных и точных термодинамических данных и полноту термодинамического анализа исследованных систем.

4. Оригинальный подход к послойному термодинамическому анализу градиентных изменений состава по глубине конденсационных и диффузионных покрытий, образующихся в процессе CVD, обеспечивающий возможность прогнозирования фазового состава слоев покрытия.

5. Термодинамически обоснованные закономерности высокотемпературного взаимодействия паров галогенидов с конструкционными материалами и подложками,

определяющие выбор материалов для повышения эксплуатационной надежности CVD-установок, а также особенности осаждения покрытий на подложки.

6. Принципы и методика высокоточного дозирования жидких и твердых реагентов в поток газа-носителя, базирующиеся на увеличении пути насыщения при фиксированной температуре и обеспечивающие контролируемый и воспроизводимый состав газовых смесей.

7. Научно обоснованные принципы организации процесса осаждения в модульных CVD-установках для безводородного нанесения тугоплавких покрытий, обеспечивающие многоисточниковую подачу реагентов галогенидов металлов и металлов-восстановителей, точное дозирование реагентов и унификацию конструктивных решений для реализации различных вариантов осаждения.

8. Экспериментально выявленные закономерности формирования, фазовый состав и морфология покрытий α -Ta, β -Ta, TaC, Mo, Re, HfC, HfB₂, полученных на различных подложках в результате химического газофазного осаждения с использованием галогенидов металлов и металлов-восстановителей.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается:

1. Использованием надежных, проверенных методов термодинамического моделирования, методов оценки термодинамических свойств соединений и методов анализа состава слоёв покрытий.

2. Применением современных методов многомерной регрессии для оценки термодинамических свойств соединений и методов математической статистики при обработке экспериментальных данных.

3. Использованием оборудования и методов проведения эксперимента, отвечающих современному уровню науки и техники, а также надежных методик подготовки исходных реагентов и материалов.

4. Применением различных современных структурно-чувствительных методов и согласованием результатов, полученных разными методами.

5. Сопоставлением полученных результатов с результатами исследований, проведенных другими авторами.

6. Практическим подтверждением результатов термодинамического анализа при проведении процессов получения покрытий.

Апробация результатов

Проведена на российских и международных конференциях:

«Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» (ВИАМ, Москва, 2015, устный доклад);

VII Всероссийская конференция с международным участием «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Ижевск, апрель 2016, устный доклад);

Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2016» (Екатеринбург, 2016, устный доклад);

Международная конференция «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Екатеринбург, 2016, устный доклад);

«Источники энергии для электротранспорта» (Санкт-Петербург, 2019);

«Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель» (Новосибирск, 2020, устный доклад);

XII Всероссийская школа-конференция молодых учёных с международным участием «КоМУ-2020» (Ижевск, 2020);

XIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных с международным участием «КоМУ-2021» (Ижевск, 2021);

XIV Всероссийская школа-конференция молодых учёных с международным участием «КоМУ-2022» (Ижевск, 2022);

II Международная научно-техническая конференция (Сарапул, 2022);

«Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы» (Новосибирск, 2022, устный доклад);

30-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2023» (Санкт-Петербург, 2023, устный доклад);

Открытая научно-техническая конференция – 2024, АО Росатом (Глазов, 2024, устный доклад).

Объекты исследований

Объектами исследований являлись процессы химического газофазного осаждения покрытий в системах «галогенид металла – металл-восстановитель», в том

числе термодинамические, кинетические, методические и экспериментальные аспекты их реализации.

Предметы исследования

Предметом исследования являлись физико-химические закономерности низкотемпературного осаждения покрытий Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfV₂ при восстановлении галогенидов парами Cd и Zn: термодинамический анализ условий формирования однофазных покрытий, методы оценки термодинамических характеристик соединений и прогнозирования состава слоев, принципы дозирования реагентов и аппаратного оформления CVD-процессов с металлами-восстановителями, экспериментальные исследования новых методов осаждения.

Соответствие специальности

В диссертационной работе проведен физико-химический анализ процессов химического газофазного осаждения покрытий, разработаны новые методы осаждения покрытий и методы послойного термодинамического анализа покрытий, а также методы оценки термодинамических характеристик реагентов. Таким образом, диссертационная работа соответствует направлениям специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 2. «расчёт термодинамических функций простых и сложных систем, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п. 3 «определение термодинамических характеристик процессов на поверхности», п.12. «физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 519 наименований и изложена на 380 страницах, включая 18 таблиц и 129 рисунков.

Личный вклад автора

1. Автором построены все модели термодинамических систем и проведены все термодинамические расчёты, представленные в работе. Разработаны и апробированы методики послойного термодинамического анализа состава покрытий, а также методика обеспечения полноты, достоверности и согласованности используемых термодинамических данных. Проведена оценка комплектов термодинамических

свойств для 108 газофазных и конденсированных соединений, образующихся в процессах осаждения покрытий.

2. Предложен и развит методологический подход, связанный с анализом состава и структуры покрытий, основанный на согласовании данных термодинамического моделирования, фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и элементного анализа методом оптико-эмиссионной спектроскопии в тлеющем разряде.

3. Поставлены цели и задачи экспериментальных исследований, проведено планирование исследований по получению окалин и покрытий с помощью химического газофазного осаждения, лично проведена интерпретация экспериментальных данных, полученных при исследовании покрытий различными методами, на основе чего сделаны выводы о структуре, толщине, морфологии и других характеристиках покрытий.

4. Предложены схемы новых методик осаждения покрытий, часть из которых защищена патентами РФ, в частности, способ газофазного осаждения тантала на поверхность стального изделия (патент РФ № 2696179, 07.08.2018), способ газофазного осаждения карбида тантала на поверхности изделий (патент РФ № 2763358, 26.04.2021).

5. Под руководством и при личном участии автора разработаны технические решения в области разработки оборудования для получения покрытий, часть которых защищена патентами РФ, в частности, сатуратор для дозирования (патент РФ № 158289, 22.05.2015), устройство кассетной подачи образцов (патент РФ № 173040, 15.07.2016), дозатор-смеситель (патент РФ № 2640369, 22.12.2016).

6. Автор являлся ответственным исполнителем проекта RFMEFI 58214X0005 («Разработка комплекса оборудования и технологии нанесения инертных тугоплавких покрытий при пониженных температурах осаждения методом CVD») по Федеральной целевой программе в рамках мероприятия 1.4 «Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Автор являлся ответственным исполнителем в ряде НИОКТР работ по разработке, изготовлению и тестированию оборудования для нанесения покрытий методами CVD, в рамках которых руководил разработкой и запуском в эксплуатацию трех экспериментальных установок для нанесения покрытий на образцы разной формы

и работами по получению различных видов покрытий.

Работа выполнена в Физико-техническом институте ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту ФЦП RFMEFI 58214X0005, а также по проектам АААА-А17-117022250039-4, АААА-А16-116021010084-2, 124021900017-1. Образцы исследовались на оборудовании «Центра физических и физико-химических методов анализа, исследований свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и образцов» УдмФИЦ УрО РАН по проекту RFMEFI62119X0035.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность коллегам:

- д-ру физ.-мат. наук, проф. Д.Б. Титорову, С.А. Терешкиной и Д.В. Титоровой – за содействие в получении, обработке и интерпретации рентгеновских спектров;
 - канд. физ.-мат. наук Ф.З. Гильмутдинову, канд. физ.-мат. наук В.Л. Воробьёву и д-ру физ.-мат. наук О.М. Канунниковой — за помощь в проведении РФЭС-анализа;
 - канд. физ.-мат. наук Б.Е. Пушкареву и канд. физ.-мат. наук И.В. Сапегинной – за содействие в исследованиях методом оптико-эмиссионной спектроскопии;
 - канд. физ.-мат. наук С.Ю. Трещёву и канд. физ.-мат. наук И.В. Сапегинной – за помощь в получении и исследовании покрытий тантала и карбида тантала;
 - канд. физ.-мат. наук Р.Р. Файзуллину – за участие в разработке оборудования и отработке методик осаждения покрытий;
 - канд. физ.-мат. наук А.Л. Бельтюкову – за совместную работу по анализу плёнок на расплавах;
 - канд. физ.-мат. наук А.И. Чукавину — за проведение сканирующей электронной микроскопии;
 - д-ру техн. наук Л.Х. Балдаеву и И.Р. Колумбет (АО «НПО «Защитные покрытия») – за помощь в воплощении разработанных методик, схем и опытных образцов установок.
- Автор глубоко признателен коллегам по УдмФИЦ УрО РАН и администрации УдмФИЦ УрО РАН (директор д-р физ.-мат. наук, проф. М.Ю. Альес) – за конструктивное обсуждение результатов и поддержку на всех этапах исследований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Виды и применение химического газофазного осаждения

1.1.1. Химическое газофазное осаждение, особенности и применение

Метод химического осаждения из паровой (газовой) фазы (Chemical Vapour Deposition – CVD) заключается в том, что исходные реагенты (прекурсоры) транспортируются газом-носителем в виде паров летучих соединений или аэрозолей в зону реакции, где размещена подложка. В результате взаимодействия реагентов на поверхности подложки формируются покрытия, а газообразные продукты реакций уносятся газовым потоком из зоны реакции [1]. CVD-методы позволяют модифицировать поверхность для придания защитных свойств, повышения износостойкости, тепловой защиты, а также синтезировать новые соединения заданного состава в виде компактов и порошков.

Важными преимуществами CVD являются [1]:

а) получение беспористых материалов, с плотностью, близкой к теоретической, что особенно важно для получения тугоплавких материалов, которые невозможно отлить в формы, например, TaC, HfC, WC, HfB₂, MoSi₂, SiC и т.д.;

б) формирование покрытий равномерной толщины на поверхности деталей сложной формы, а также во внутренних полостях;

в) создание структуры с воспроизводимыми и контролируемыми свойствами;

г) относительно высокие скорости роста покрытий благодаря более высокой концентрации реагентов (отсутствует необходимость высокого вакуума).

CVD-технологии развиваются более полувека [2, 3] и представляют собой значимый сектор мировой экономики. В 2020 году объем мирового рынка продаж в области химического газофазного осаждения составлял \$26,2 млрд, а к 2027 году при ежегодном росте 8,5% планируется на уровне \$51,02 млрд, причем более 50% приходится на разработку оборудования для новых методик осаждения покрытий [4].

Основными областями применения CVD-покрытий являются:

- полупроводниковая промышленность и микроэлектроника с долей около 40%, в том числе солнечные батареи с общей долей более 16%;
- режущие инструменты и покрытия TiN, TiC, Al₂O₃ и алмазоподобные;
- медицинское оборудование - биосовместимые и хирургические покрытия;
- защитные покрытия и некоторые другие приложения.

Технологии CVD непрерывно совершенствуются, причем особое внимание уделяется следующим аспектам:

- обеспечение однородности покрытия на большой площади;
- контроль состава и пористости покрытий;
- повышение адгезии покрытий к подложке;
- оптимизация температурных режимов и увеличение скорости осаждения;
- снижение эксплуатационных рисков, связанных с использованием взрывоопасных и токсичных реагентов.

Методы CVD развиваются в различных направлениях, включая создание износостойких и коррозионностойких покрытий [5, 6], высокотемпературных покрытий [7, 8, 9], эрозияностойких покрытий [10, 11, 12], пленок для полупроводников [13, 14, 15], датчиков [16, 17], оптоэлектронных устройств [18, 19], для создания композиционных [20, 21] и порошковых материалов [22, 23], наноструктур и нанопроволок [24, 25, 26].

1.1.2. Варианты организации процесса химического газофазного осаждения

Разработано множество вариантов организации процесса газофазного осаждения. Классификация разновидностей CVD представлена на рис. 1.1 [27], а наиболее распространенные виды – на рис. 1.1 [28]. Каждый вариант CVD (рис.1.1, 1.2) имеет собственные преимущества и ограничения, связанные с методом осаждения и с используемыми реагентами.

Первоначально газофазное осаждение проводилось в реакторах с замкнутым объемом (Close CVD), которые и сейчас используются для цементации, алитирования,

хромирования и т. д. Затем были разработаны реакторы циркуляционного типа с перемешиванием реагентов, а также реакторы с непрерывной подачей реагентов (Open CVD) и с непрерывно-циклической подачей реагентов (в варианте ALD – Atomic Layer Deposition).

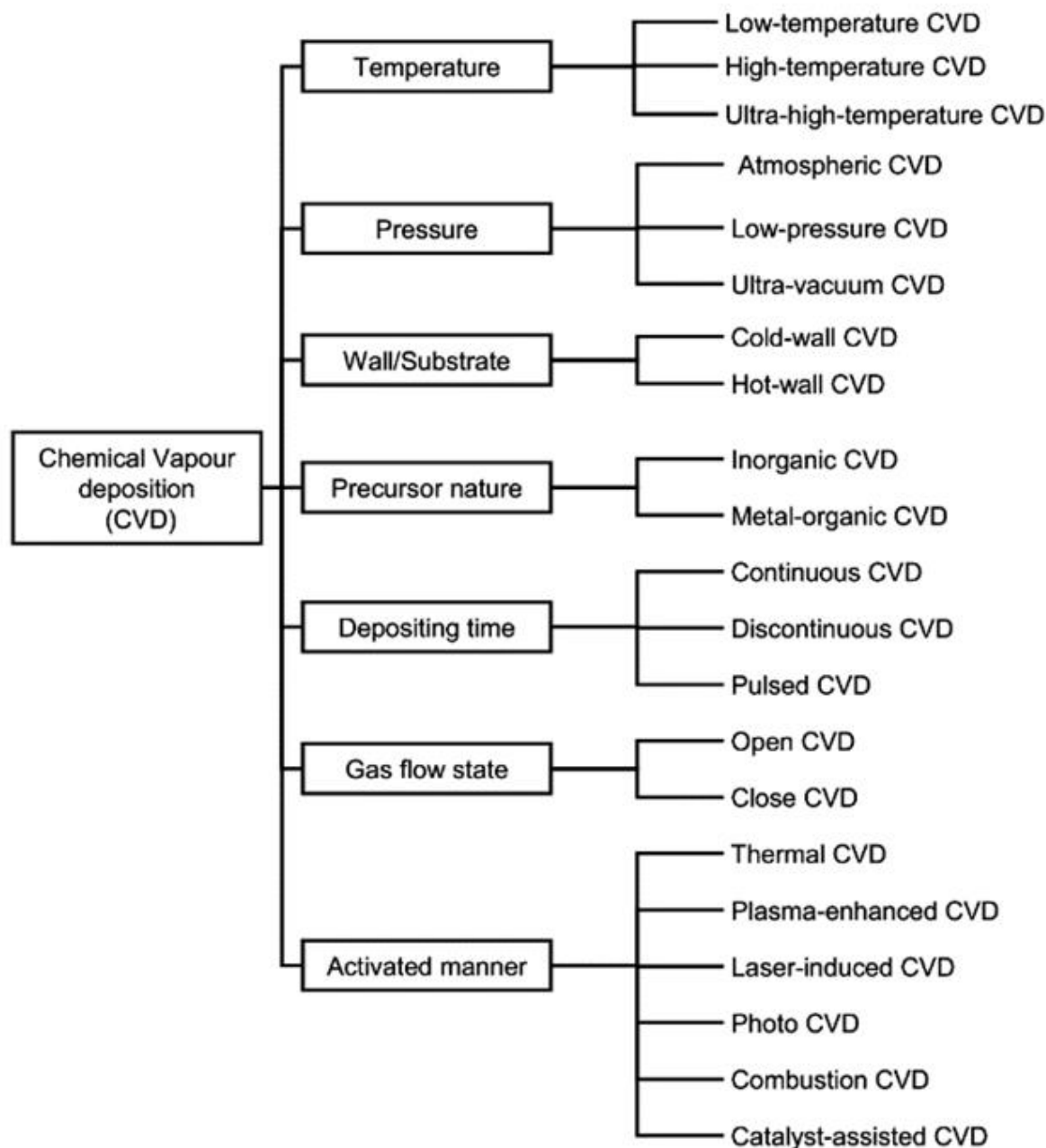


Рис.1.1 – Разновидности организации процесса CVD [27].

Наряду с атмосферным давлением APCVD (atmospheric pressure CVD) в реакторах применяется пониженное давление LPCVD (low pressure CVD). Инициирование реакций осуществляется нагревом (Thermal CVD), плазмой PECVD

(plasma enhanced CVD), УФ- и ИК-излучением, лазерным воздействием. Помимо многоисточниковой подачи различных неорганических реагентов (Inorganic CVD) используются металлоорганические реагенты (MOCVD), обеспечивающие одноисточниковую подачу реагентов и невысокие температуры осаждения.

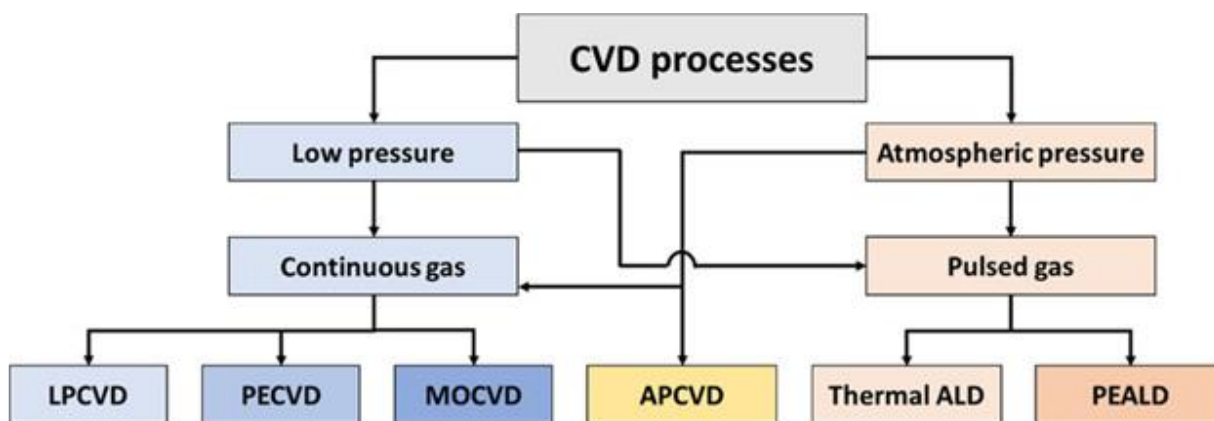


Рис 1.2 – Основные типы CVD реакторов и процессов [28].

Современные CVD-установки включают в себя различные функциональные модули. На рис.1.3 показана универсальная исследовательская CVD-установка CVD LabTube компании Bernex (Швейцария) с модулями подготовки газов, дозирования реагентов (жидких и твердых), генератором хлоридов, реакторным модулем, системой утилизации реагентов и вакуумной систему.



Рис.1.3 – Установка химического газофазного осаждения CVD LabTube (<https://www.ihl-bernex.com/en/products/cvd-labtube/>).

В настоящей работе используется термическая активация реакций резистивным или радиочастотным нагревом. Термическая активация широко применяется для получения пленок оксидов [29] и графена [30], защитных и износостойких покрытий, в том числе термобарьерных слоёв [31], керамических покрытий, например, SiC [32], TaC [33], HfC [34], ZrN [35,] BN [36], HfB₂ [37], MoSi₂ [38]) и керамоматричных композитов. Повышенные температуры обеспечивают формирование структуры, механическую прочность и адгезию, важные для эксплуатационных свойств.

Ключевое ограничение термической активации – чувствительность подложки к высоким температурам. Например, нанесение покрытий TiC и TiN на быстрорежущие стали при ~1073 К невозможно из-за размягчения подложки (температура аустенизации ~673 К). Последующее упрочнение вызывает деформацию изделий. Данное противоречие определяет научно-техническую задачу снижения температуры осаждения при сохранении свойств покрытий, что требует комплексного подхода к выбору прекурсоров, условий осаждения, методики и оборудования.

1.2. Кинетика и механизмы CVD-процессов

Стадии CVD-процесса. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) с термической активацией химических реакций представляет собой сложный процесс, состоящий из взаимосвязанных элементарных стадий, которые реализуются в следующей последовательности (рис. 1.4 [39]):

- a) Транспортировка реагентов (mass transport) в потоке газа-носителя;
- b) Диффузия реагентов к подложке через пограничный слой (boundary layer);
- c) Адсорбция реагентов на подложке.

На стадии транспортировки (a) дополнительно возможны:

- d) гомогенные реакции с образованием промежуточных (intermediate) или побочных (by-products) продуктов, которые тоже могут участвовать в стадиях b) и c).

На границе «газовая фаза – подложка» протекают:

- e) гетерогенные реакции, приводящие к зародышеобразованию, росту покрытий и взаимной диффузии покрытия и подложки,

f) десорбция продуктов реакции и непрореагировавших веществ с поверхности и их удаление из реактора.

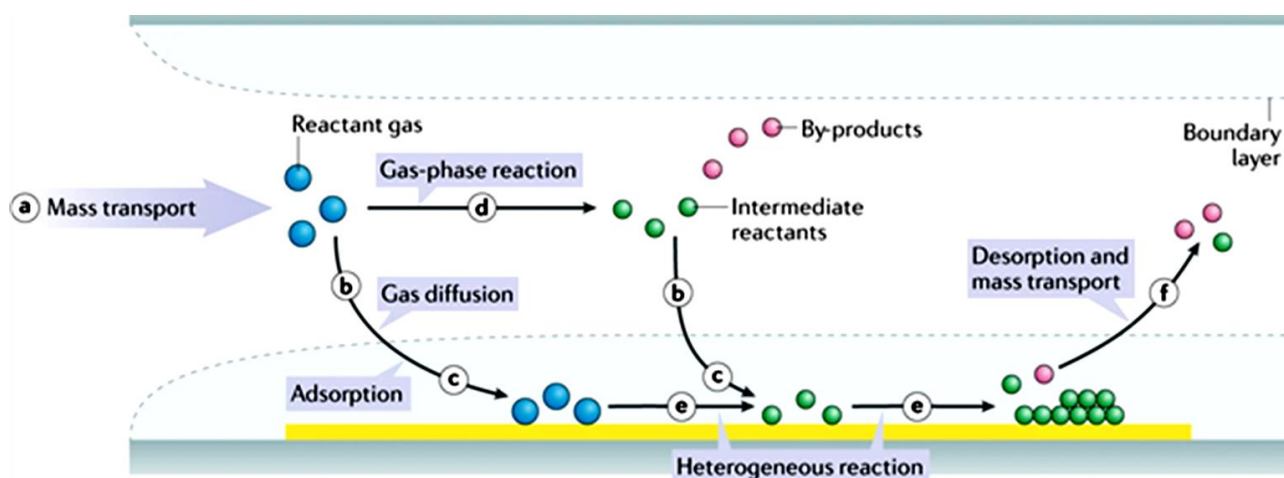


Рис. 1.4 – Процессы CVD в газовой фазе и на подложке (Substrate) [39].

Общая скорость осаждения покрытий – это количество вещества, осаждаемое на единице площади в единицу времени. Её определяют по изменению массы моль/(мин·см²), г/(ч·см²) или толщины образца мкм/ч. Несмотря на возможное расхождение результатов при разных методах измерения, скорость осаждения V обычно подчиняется закону Аррениуса:

$$V = A \exp(-E_a/RT), \quad (1.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (обычно константа), E_a – кажущаяся энергия активации, R – газовая постоянная и T – температура осаждения.

Величины E_a и A часто приближенно принимают постоянными, несмотря на их зависимость от температуры.

Основными факторами, определяющими общую скорость осаждения покрытий, являются скорости диффузии реагентов через пограничный слой к подложке и гетерогенных реакций на границе «газ–подложка», формирующих покрытие. Дополнительное влияние оказывают гомогенные реакции в газовой фазе, которые могут приводить к образованию промежуточных прекурсоров, способствующих или препятствующих осаждению, а также нежелательных частиц осадка в объёме газа, ухудшающих качество покрытия.

Поскольку общая скорость осаждения покрытий определяется наиболее медленной «лимитирующей» стадией, экспериментальная диагностика лимитирующей стадии заключается в оценке кажущейся энергии активации по зависимости скорости осаждения от температуры (в координатах $\ln V$ от $1/T$). В зависимости от температуры выделяют три основных области (рис. 1.6) [40]:

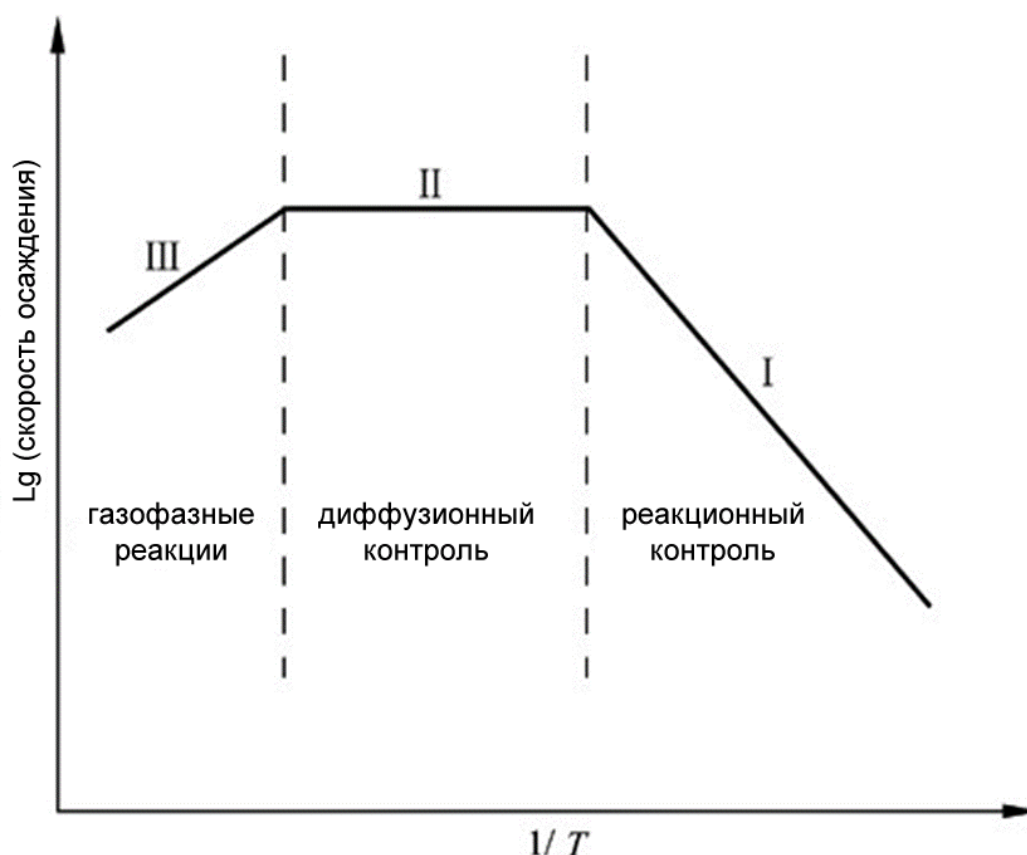


Рис. 1.5 – Зависимость скорости осаждения в зависимости от температуры [40].

I – Область кинетического контроля скорости – самой медленной лимитирующей стадией процесса являются химические реакции на поверхности подложки, скорость осаждения экспоненциально растет с увеличением температуры, энергия активации процесса осаждения достаточно большая;

II – Область диффузионного контроля скорости – скорость лимитируется процессами подвода (диффузией) паров реагентов к поверхности подложки. Зависимость скорости от температуры незначительна, так как коэффициенты диффузии реагентов меньше, чем скорость реакций, зависят от температуры. В этом диапазоне скорость осаждения покрытий максимальна;

III – Область газофазных реакций – скорость падает из-за протекания нежелательных реакций в газовой фазе и возможного частичного перехода покрытий в газовую фазу в результате испарения или взаимодействия с реагентами.

Температура является важным фактором не только для скорости процесса осаждения покрытий (рис.1.5), но и для структуры покрытий (морфологии, кристаллической ориентации, текстуры, фазового состава) и их свойств [41].

Давление в реакционной камере также существенно влияет на скорость осаждения, так как от него зависит средняя длина свободного пробега молекул газа и режим массопереноса. Обычно снижение давления обуславливает постепенный переход процесса из диффузионной области (II, рис. 1.5), где скорость лимитируется массопереносом, в кинетическую область (I, рис. 1.5), где скорость контролируется поверхностными реакциями. Соответственно, изменение давления влияет на структурные, механические и другие характеристики покрытий [42].

Режим диффузионного контроля чаще всего стремятся реализовать в высокотемпературных CVD-процессах, так как он обеспечивает максимальную скорость осаждения покрытий. Ключевые особенности такого режима:

1) Отсутствие температурной зависимости скорости осаждения. Лимитирующим фактором является подвод реагентов, а скорость поверхностных реакций настолько высока, что реагенты мгновенно вступают во взаимодействие (фактически достигается термодинамическое равновесие). Быстрый рост покрытий в этом режиме может приводить к образованию шероховатых, столбчатых или дендритных структур. Однако повышение температуры увеличивает поверхностную диффузию адатомов, что способствует «залечиванию» шероховатостей и снижению неоднородностей роста.

2) Рост скорости осаждения при увеличении скорости потока газа за счет уменьшения толщины пограничного слоя и ускорения диффузионного массопереноса. Скорость осаждения также повышается при снижении давления (с ростом коэффициента диффузии) и зависит от геометрии реактора (гидродинамики потока).

3) Низкая кажущаяся энергия активации процесса осаждения (10 – 30 кДж/моль). Для кинетически контролируемых процессов кажущаяся энергия активации значительно выше и составляет 50–300 кДж/моль.

Анализ кинетики и массопереноса в CVD-процессах. Схема процессов химического газофазного осаждения (рис. 1.4) реализуется в модели реактора с

принудительным стационарным потоком. Ключевым элементом этой модели является пограничный слой, через который реагенты диффундируют к подложке [43] и скорость потока градиентно уменьшается до нуля на поверхности подложки.

Конкурирующие механизмы течения и массопереноса реагентов (вязкость, диффузия, скорость реакции) оценивают с помощью безразмерных критериев [44, 45]: число Рейнольдса – определяет режим течения (в CVD-реакторах, как правило, поддерживают ламинарный режим, $Re < 100$); число Кнудсена – характеризует границы перехода от вязкого течения к молекулярному; число Дамкелера (Da) – отражает соотношение скорости химической реакции к скорости массопереноса. Большое Da соответствует диффузионному контролю (область II, рис. 1.5), малое Da – кинетическому контролю (область I, рис. 1.5).

Прогностическое моделирование кинетики и массопереноса проводят с помощью комбинации программных вычислительных инструментов [46, 47]: ANSYS Fluent, Chemkin-Pro и симулятора Virtual Reactor. Пакет ANSYS Fluent рассчитывает поля скоростей, температур и концентраций реагентов в геометрии реактора, толщину пограничного слоя и распределение потоков к подложке. Пакет химической кинетики Chemkin-Pro [48] используется для расчёта гомогенных и гетерогенных реакций с детальными механизмами. Симулятор Virtual Reactor [49] объединяет газодинамику, теплообмен, поверхностную кинетику и модель роста покрытий, позволяя оптимизировать термические поля и прогнозировать равномерность осаждения в CVD-реакторах. Источником термохимических данных служит база: NIST Chemical Kinetics Database [50], содержащая экспериментальные константы скоростей и термодинамические свойства для газофазных и поверхностных реакций. В конечном счете прогностическое моделирование кинетики и массопереноса в CVD строится на связке: экспериментальные данные (NIST) → кинетика реакций (Chemkin-Pro) → транспортные процессы (ANSYS Fluent) → рост покрытия (Virtual Reactor).

Применение рассмотренных прогностических моделей, учитывающих кинетику реакций массоперенос, потоки реагентов и температурные поля, имеется ряд проблем:

- 1) Недостаток кинетических данных. Полная и надежная информация о константах скоростей химических реакций и механизмах протекания процессов собрана только для ограниченного круга систем – например, для осаждения Si [51, 52] и GaAs [53]. Имеются сложности и с описанием комбинации гомогенных и гетерогенных реакций.

2) Сложность многокомпонентных систем – требуется учет взаимодействия «газ-твердое тело», микроструктуры и сегрегации элементов [54].

3) Ограниченность экспериментальных методов анализа кинетики осаждения и *in-situ* методов анализа поверхности [55], масс-спектропии и оптической спектропии для мониторинга процессов осаждения в реакторе [56]. Такие методы требуют дорогостоящего оборудования и часто работают в условиях сверхвысокого вакуума, что не соответствует реальным условиям CVD.

Перечисленные ограничения препятствуют количественному прогнозу для большинства рассматриваемых систем [57, 58]. Тем не менее кинетические модели полезны для качественного анализа механизмов и выявления закономерностей протекания процессов. Для повышения точности прогнозирования часто применяют комбинацию: упрощенных кинетических моделей с подгонкой параметров под ограниченные экспериментальные данные; вычислительной гидродинамики; машинного обучения для построения эмпирических прогностических моделей.

Многомасштабный подход к моделированию CVD процессов

Более широким подходом к моделированию процессов химического осаждения из газовой фазы (CVD) является многомасштабное моделирование [59]. Оно включает в себя не только макроуровневый анализ кинетики реакций и массопереноса реагентов, а также другие аспекты осаждения покрытий. Процессы CVD охватывают широкий диапазон пространственных и временных масштабов – от наноуровня (образование и разрыв химических связей, диффузия адатомов) до макроуровня (газодинамика в реакторе, тепло- и массоперенос). Общее описание таких систем проводится в иерархически связанных математических моделях:

- на наноуровне рассчитываются энергии активации химических реакций, параметры адсорбции прекурсоров на подложке, энергии связи атомов.
- на мезоуровне моделируется рост зародышей, диффузия адатомов по поверхности, формирование морфологии покрытия и эволюции текстуры кристаллитов.
- на макроуровне моделируется газодинамика, тепломассоперенос и распределение концентраций реагентов в объеме реактора.

Далее выполняется сопряжение разных масштабов:

1) Гомогенные и гетерогенные реакции: на макроуровне рассчитывают потоки реагентов и температурные поля, а на наноуровне – энергии активации реакций.

2) Адсорбция и диффузия: на мезоуровне моделируется миграция адатомов; рассчитывается коэффициент поверхностной диффузии D_s , оценивается механизм роста (последовательный или островковый).

3) Нуклеация и рост: наноуровень (критический размер зародыша) «сшивается» с мезоуровнем (распределение островков по поверхности).

Практическая реализация многомасштабного подхода сталкивается со сложностью связывания моделей разных масштабов и передачи информации между ними, что ограничивает применение данных методик для решения CVD-задач [60]. Несмотря на трудности, многомасштабные методики успешно применяются для решения относительно простых CVD-задач, например для роста графена на поверхности меди [61], в которой иерархическая схема включает 55 элементарных реакций (диссоциация и адсорбция CH_4 и H_2 , реакции гидрирования/дегидрирования), что позволило выявить зависимости скорости роста и дефектности от температуры и парциального давления.

На практике изучение процессов осаждения покрытий, как правило, начинают с термодинамического анализа. В отличие от кинетических и многомасштабных моделей, данный подход не требует информации о путях и скоростях реакций. Он позволяет определить возможность синтеза материала, установить оптимальные условия осаждения покрытий (температуру, давление, соотношение реагентов), минимизировать загрязнения покрытий. Совокупность полученных оптимальных параметров осаждения («термодинамическое окно») может использоваться в качестве граничного условия для последующего кинетического анализа и моделирования процессов массопереноса и гетерогенного роста покрытий.

Таким образом, CVD-процесс представляет собой последовательность стадий: транспорт реагентов, диффузия через пограничный слой, адсорбция, гетерогенные реакции, десорбция. По характеру температурной зависимости скорости осаждения различают область кинетического (энергия активации 50–300 кДж/моль), область диффузионного контроля (10–30 кДж/моль, максимальная скорость) и область газофазных реакций (снижение скорости). Температура также влияет на морфологию, фазовый состав и свойства покрытий. Перевести процесс от диффузионного контроля к кинетическому можно также при снижении давления. Диффузионный режим в CVD-процессах часто обеспечивает максимальную скорость, но может приводить к формированию шероховатых и столбчатых структур.

Термодинамический анализ позволяет оценить допустимые границы параметров осаждения. Последующий анализ кинетики и массопереноса с помощью программных инструментов (ANSYS Fluent, Chemkin-Pro, Virtual Reactor) и термодинамических баз данных ограничен: недостатком достоверных кинетических данных для большинства систем, сложностью многокомпонентных и гетерогенных систем, ограниченностью экспериментальных методов. Перспективный многомасштабный подход (нано-, мезо- и макроуровень), трудно реализуем из-за сложности сопряжения моделей разных масштабов и передачи данных между ними.

1.3. Формирование структуры, диффузия и напряжения CVD-покрытий

1.3.1. Адсорбция и формирование структуры покрытий

Адсорбция реагентов на подложке (стадия «с» на рис. 1.4) определяет кинетику, механизм роста и морфологию покрытия. Конденсация покрытия возможна, если энергия адсорбции превышает энергию десорбции. На начальном этапе осаждения покрытия молекулы реагентов на подложке удерживаются за счет физической адсорбции (энергия взаимодействия до ~ 40 кДж/моль, силы Ван-дер-Ваальса). Дальнейший переход к хемосорбции приводит к образованию ковалентных или ионных связей (80–150 кДж/моль). В системах с высокой электроотрицательностью (окисление, азотирование, образование комплексов «металл-галоген») энергия связи достигает 300–400 кДж/моль, что делает хемосорбцию необратимой ниже 1000 К в отличие, например, от металлоорганических систем, где адсорбция часто обратима.

Скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению реагентов и концентрации свободных активных центров. Для поликристаллических подложек, используемых в работе, применяется не изотерма Ленгмюра, а более адекватные модели Фрумкина, учитывающая кулоновское латеральное отталкивание адатомов, или Темкина, учитывающая линейное падение теплоты адсорбции при заполнении поверхности, часто наблюдаемое в реальных CVD-процессах.

При низкотемпературных CVD-процессах, когда $T_s/T_m < 0,2$ (T_s – температура подложки, T_m – температура плавления), равновесная степень заполнения поверхности

часто далека от насыщения. При этом лимитирующей стадией в поверхностных процессах становится не сама адсорбция, а активированная поверхностная химическая реакция (например, восстановление галогенида). Наличие поверхностных загрязнений или оксидных плёнок снижает энергию десорбции и увеличивает долю десорбированных атомов. Поэтому при разработке CVD-процессов большое внимание уделяется чистоте реагентов и поверхности подложки.

Формирование устойчивых зародышевых центров является результатом миграции и столкновения адсорбированных атомов (адатомов) [62]. Коэффициент поверхностной диффузии адатомов D_s (расстояние прохода без столкновений) экспоненциально растёт с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$D_s = D_0 \exp(-E_d/k_B T_s), \quad (1.2)$$

где E_d – энергия активации поверхностной диффузии, k_B – постоянная Больцмана, T_s – температура подложки. При относительно низких температурах ($T_s/T_m < 0,2$) длина миграции адатомов очень мала (пропорциональна $\sqrt{D_s}$) и зародышеобразование реализуется в «баллистическом» режиме осаждения [63] с прямым падением атомов из газовой фазы и формированием волокнистых структур. С повышением температуры подвижность атомов возрастает, что позволяет преодолевать высокий барьер нуклеации и обеспечивает переход к островковому механизму роста.

Согласно классификации [64] поликристаллические подложки чаще всего растут по островковому механизму Вольмера–Вебера, что обусловлено относительно слабым химическим взаимодействием между осаждаемым материалом и подложкой, несоответствием параметров решеток (>5–10%) и высокой поверхностной энергией зародышей по сравнению с энергией границы раздела. Послойный механизм роста (Франка–Ван дер Мерве) встречается только при эпитаксиальном осаждении покрытий (близки параметры решеток подложки и покрытия). Промежуточный механизм (Странски–Крастанова) также возможен лишь при осаждении на монокристаллических подложках с близкими параметрами решеток и не рассматривается в данной работе.

Основные стадии «островкового» роста Вольмера–Вебера для поликристаллических подложек [65, 66]:

1) Зародышеобразование и рост островков – формирование устойчивых кластеров критического размера (3–10 атомов) за счёт поверхностной диффузии и прямого захвата атомов из пара. Плотность зародышей обратно пропорциональна температуре подложки и прямо пропорциональна скорости подачи реагента. Островки имеют форму усечённых сфер или пирамид и растут как латерально (благодаря поверхностной диффузии), так и по нормали к поверхности (за счёт прямого падения атомов из пара).

2) Коалесценция – слияние островков для минимизации поверхностной энергии, сопровождающееся их округлением и вторичным зародышеобразованием.

3) Образование сплошной пленки – срастание островков в сетчатую структуру и заполнение каналов вторичными зародышами до непрерывного покрытия.

4) Конкурентный рост – преимущественный рост кристаллов, ориентированных по направлению нормали к подложке. Такие зёрна расширяются к поверхности, приобретая V-образную форму, и подавляют рост соседей. Формируется конкурентная текстура роста из кристаллов с одинаково направленными гранями.

5) Блокировка роста кристаллов – замедление роста при заполнении поверхности. Далее протекает повторное зародышеобразование на дефектах или примесях.

Структурные зоны роста покрытий. Морфология формирующихся CVD покрытий существенно зависит от условий осаждения, в частности – от приведенной температуры подложки T_s/T_m (T_s – температура подложки, а T_m – температура плавления материала покрытия). Наиболее известна модель формирования поверхностных структур, обобщенная в работах [67, 68], в которой, в зависимости от интервала T_s/T_m , выделяют четыре структурные зоны (рис. 1.6):

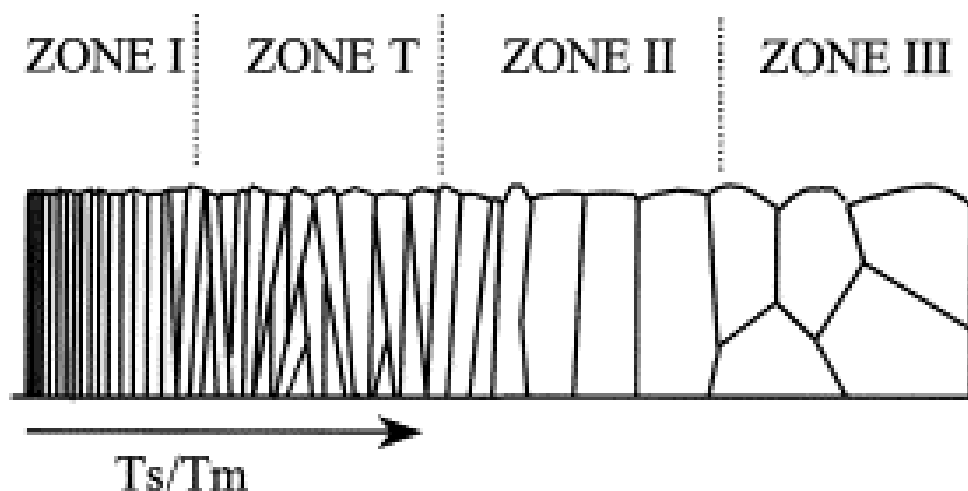


Рис. 1.6 – Основные виды структур роста покрытий [67].

– Zone I ($0 < T_s / T_m < 0,2$) – формируется в условиях относительно низких температур и медленных диффузионных процессов. Состоит из волокон малого диаметра (1-10 нм), однородных по толщине покрытия и растущих по модели баллистического осаждения [63], которая реализуется падением частиц на подложку по линейным траекториям без перераспределения. Покрытия обычно имеют высокую пористость и низкую адгезию.

– Zone T ($0,2 < T_s/T_m < 0,4$) – V-образная столбчатая структура, образующаяся по механизму конкурентного роста при ограниченной поверхностной диффузии. Вблизи подложки структура мелкокристаллическая, в средней части приобретает V-образную форму зёрен, в верхних слоях может переходить в столбчатую. Миграция границ зёрен ограничена, а диффузионная подвижность адатомов достаточна для формирования текстуры. Эта зона наиболее характерна для CVD-процессов.

– Zone II ($T_s/T_m > 0,4$) – однородная столбчатая структура. Столбцы формируются при относительно высоких температурах перпендикулярно подложке. Структура развивается из мелкозернистой фазы со случайной ориентацией, которая рекристаллизуется за счет растворения мелких зерен и укрупнения крупных, что приводит к росту столбцов.

– Zone III ($T_s/T_m > 0,5-0,6$) – равноосная крупнозернистая структура с трёхмерными зёрнами. Формируется при высоких температурах либо при введении специальных ингибиторов роста. В условиях классического CVD эта зона достигается редко из-за ограничений по термостойкости подложек.

Таким образом, при химическом газофазном осаждении (CVD) покрытий на поликристаллических подложках процессы хемосорбции приводят к образованию центров зародышеобразования, причём поверхностные примеси могут затруднять эту стадию. Покрытия растут преимущественно по островковому механизму Вольмера–Вебера в последовательности: зарождение → коалесценция → конкурентный рост → блокировка. В диапазоне $0,2 < T_s/T_m < 0,40$ в осаждаемых покрытиях формируется V-образная столбчатая морфология, соответствующая структурной зоне T.

Модель структурных зон носит преимущественно качественный характер и не позволяет прогнозировать структуру покрытий. Особенности формирования V-образной структуры (Zone T), характерной для CVD-покрытий тугоплавких соединений, остаются недостаточно изученными для конкретных типов покрытий.

1.3.2. Твердофазная диффузия при осаждении покрытий

При осаждении покрытий методом химического осаждения из газовой фазы рост покрытия может сопровождаться диффузионными процессами на границе «покрытие–подложка», которые обусловлены наличием градиента концентраций ΔC (рис. 1.7, для частиц сорта В). Анализ закономерностей образования диффузионных слоёв покрытия позволяет оценить вклады собственно химического осаждения и диффузионного массопереноса на границе.

Плотность диффузионного потока вещества J описывается первым законом Фика, а изменение концентрации во времени – вторым законом Фика [69]. Если рост покрытия лимитируется твердофазной диффузией через слой продукта, а коэффициент диффузии D постоянный (квазистационарное приближение), то решение второго закона Фика приводит к параболическому закону роста толщины слоя Δx :

$$\Delta x^2 = k_r t, \quad (1.3)$$

где t – время, k_r – константа скорости. Для идеальной одномерной диффузии в кубических кристаллах $k_r = 6 D$, а в поликристаллических материалах обычно $k_r = 4 D$.

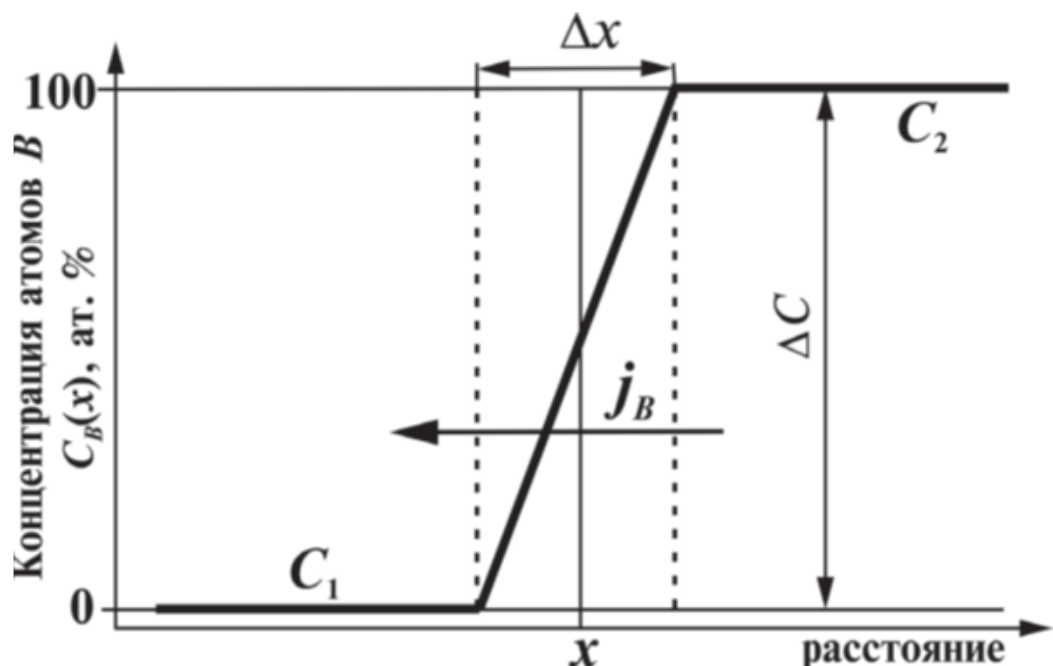


Рис. 1.7 – Схема диффузии атомов В на расстояние Δx с потоком атомов – J_B [69].

Параболический закон роста характерен для систем, в которых образуются твёрдые растворы или промежуточные фазы – интерметаллиды, карбиды, бориды и т.п. [70]. Росту покрытия часто предшествует инкубационный период, обусловленный термодинамическим барьером зарождения новой фазы, либо необходимостью восстановительного разрушения пассивирующих оксидных плёнок на поверхности подложки. В течение инкубационного периода происходит диффузионное насыщение приповерхностного слоя подложки осаждаемым компонентом, после чего начинается активный рост конденсационного слоя покрытия.

В случае, когда процесс лимитируется кинетикой химической реакции на границе раздела, рост покрытия подчиняется линейному закону:

$$\Delta x = k_L t, \quad (1.4)$$

На практике при умеренных температурах осаждения покрытий (700–1000 К) скорости диффузии и поверхностной реакции могут стать сопоставимыми, что приводит к смешанному кинетическому режиму. В этом случае зависимость $\Delta x(t)$ занимает промежуточное положение между параболической и линейной, а показатель степени n в обобщённом уравнении $\Delta x^n = k t$, лежит в интервале $1 < n < 2$.

Температурная зависимость коэффициента объёмной диффузии, как и в случае поверхностной диффузии, подчиняется уравнению Аррениуса (ур. 1.2). Для тугоплавких металлов и их соединений характерны высокие значения энергии активации объёмной диффузии E_d , вследствие чего при низких (относительно температуры плавления) температурах объёмный массоперенос протекает крайне медленно. Однако в поликристаллических покрытиях вклад зернограничной диффузии в массоперенос может на несколько порядков превышать вклад объёмной диффузии, что приводит к значительному массопереносу даже в низкотемпературной области. Практически измеряемый коэффициент диффузии является усреднённой величиной, учитывающей вклад объёмной и зернограничной диффузии.

Повышение температуры в CVD-процессах активирует реакции газофазного восстановления и рост покрытия на поверхности, но одновременно интенсифицирует взаимную диффузию между покрытием и подложкой. Образующиеся при диффузии области с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, с выделением

интерметаллидных фаз и химических соединений, могут ухудшать механические свойства. Снижение температуры осаждения уменьшает диффузию и, как правило, подавляет образование нежелательных фаз, улучшая свойства покрытий.

В условиях взаимной диффузии в бинарной системе А–В скорость перемещения межфазной границы – $V = \Delta x / \Delta t$ может быть выражена через баланс встречных диффузионных потоков:

$$V = (J_a - J_b) / (C_a^b - C_b^a) \quad (1.5)$$

где J – потоки атомов А и В, C_a^b и C_b^a – концентрации элемента В на границе со стороны фаз А и В соответственно. В CVD-процессах (например, насыщение подложки углеродом рис. 1.8) для прогнозирования распределения концентрации диффундирующего элемента во времени и пространстве $C(x, t)$ при формировании диффузионной зоны используется решение второго уравнения Фика (прямая задача теории диффузии) для полубесконечного тела при постоянной концентрации насыщающего элемента на границе «газовая среда — подложка» $C(0, t) = \text{const}$ [69]:

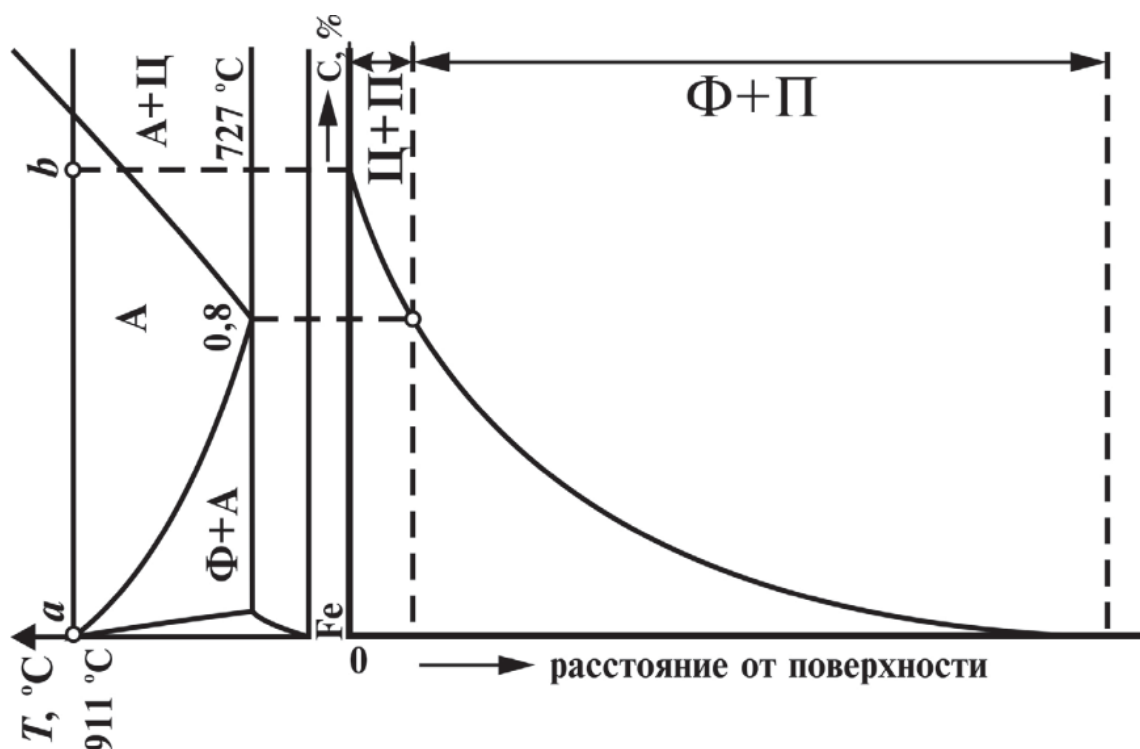


Рис. 1.8 – Распределение углерода по глубине при науглероживании железа при температуре выше 911°C . Слева – участок диаграммы состояния системы Fe–C [69].

$$C(x, t) = (C_{II} - C_1) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + C_1 \quad (1.6)$$

где C_{II} – концентрация на поверхности; C_1 – исходная концентрация в объёме подложки; D – коэффициент диффузии, x – расстояние от поверхности, $\operatorname{erf}(Z)$ – интеграл вероятности (функция ошибок Лапласа [71]), определяющий вероятность того, что случайная величина примет значение, принадлежащее заданному интервалу.

Коэффициент диффузии D зависит от: химической природы взаимодействующих компонентов; дефектности кристаллической решетки (плотность дислокаций, размер зерна); температуры; типа кристаллической решетки и плотности упаковки атомов. В твердой фазе возможны следующие основные механизмы диффузии:

- а) Самодиффузия – перенос атомов в чистом металле (D_A^A);
- б) Примесная диффузия – миграция атомов примеси В в матрице А (D_B^A);
- в) Взаимная диффузия – встречный перенос компонентов в зоне контакта двух разнородных материалов. В этом случае вводится коэффициент взаимной диффузии \tilde{D} , учитывающий подвижности обоих компонентов. Для металлов энергия активации самодиффузии коррелирует с температурой плавления $E_d \approx 1,5 \cdot 10^{-3} T_m$ (Эв). В твердых растворах внедрения (насыщение подложки углеродом, азотом, бором) диффузионная подвижность внедренных атомов на несколько порядков превышает подвижность атомов матрицы, тогда как в твердых растворах замещения их скорости соизмеримы.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии для систем с переменным составом, формирующихся в результате реакционной диффузии, представляет собой решение обратной задачи теории диффузии на основе экспериментальных концентрационных профилей. В классическом подходе для систем с постоянным коэффициентом взаимной диффузии \tilde{D} применяется метод анализа вероятностной диаграммы (Матано–Больцмана). Концентрационная зависимость для одномерного потока вдоль одной оси « x » находится из второго закона Фика при условиях:

$$\begin{aligned} C(x < 0, t = 0) &= C_1, \quad C(x > 0, t = 0) = C_2, \\ C(x = -\infty, t > 0) &= C_1, \quad C(x = +\infty, t > 0) = C_2 \end{aligned}$$

В рамках данной методологии коэффициент взаимной диффузии \tilde{D} может быть рассчитан по тангенсу угла наклона зависимости « x » от аргумента функции ошибок Z (при линейаризации кривой концентрационного профиля) согласно выражению [72]:

$$\tilde{D} = \frac{1}{4t[\Delta Z/\Delta x]^2} \quad (1.7)$$

Данный метод применим для однофазных областей или при пренебрежимо малой концентрационной зависимости коэффициента диффузии. В условиях умеренных температур и однокомпонентного насыщения оценить усреднённый по глубине эффективный коэффициент диффузии \tilde{D} можно из параболического закона роста (ур. 1.3) для слоя продукта реакции (роста диффузионной зоны) [73]:

$$D = \Delta x^2 / 4t \quad (1.8)$$

Особенности роста и методы измерения толщины покрытий. Скорость осаждения и конечная толщина покрытий, получаемых методом CVD, определяются совокупностью процессов: кинетикой химических реакций осаждения, взаимной диффузией компонентов, образованием новых фаз в процессе диффузии.

Количественная оценка скоростей сопряженных процессов при осаждении покрытий, а также определение соответствующих толщин слоев, представляют собой сложную задачу, которая усложняется нестационарным характером процесса – изменением скорости во времени. На начальной стадии процесса может идти преимущественное насыщение твёрдого раствора подложки осаждаемым элементом без образования внешнего слоя (например, растворение углерода в аустените). В этом режиме (инкубационный период) скорость роста внешнего слоя остается низкой, а по мере насыщения приповерхностных слоёв подложки скорость диффузионного насыщения постепенно снижается, а скорость роста внешнего слоя увеличивается.

Скорость роста покрытий различных типов, как правило, оценивается по толщине образующихся слоев. При этом различают толщину размерного изменения, общую толщину покрытия и эффективную толщину диффузионной зоны [74].

Толщина размерного изменения – рост геометрических размеров подложки относительно исходной поверхности (в основном вклад конденсационного покрытия).

Общая толщина покрытия – расстояние от внешней поверхности до границы со структурой матрицы подложки. Определяется металлографически на поперечных шлифах по границам видимых фаз и гравиметрически: образец взвешивают до и после

осаждения, а затем по разности масс, площади поверхности и плотности материала рассчитывают среднюю толщину покрытия. Общая толщина покрытия обычно больше толщины размерного изменения, поскольку часть покрытия формируется за счет диффузионного взаимодействия.

Эффективная толщина диффузионной зоны – расстояние от поверхности насыщения до границы, определяемой по заданному значению базового параметра (например, концентрации легирующего элемента или фазовый состав), который изменяется по глубине.

Для прецизионного анализа толщины слоев, получаемых газофазным осаждением покрытий, информативным методом является эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда (GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), определяющая концентрационный профиль распределения элементов по глубине с нанометровым разрешением. Перегибы кривых концентрации позволяют идентифицировать границы раздела фаз и, соответственно, величину эффективной толщины диффузионной зоны.

Общую скорость осаждения CVD-покрытий целесообразно рассчитывать по общей толщине покрытия. Общую толщину можно рассматривать как сумму толщины размерного изменения и эффективной толщины диффузионной зоны.

Таким образом, осаждение CVD-покрытий приводит одновременно к формированию конденсационных и диффузионных слоев. В большинстве систем рост диффузионных слоёв подчиняется параболическому закону, лимитируемому массопереносом через слой продукта. Решение обратной задачи диффузии позволяет определять коэффициенты диффузии и прогнозировать скорость роста слоёв.

Для оценки скорости осаждения CVD-покрытий целесообразно использовать общую толщину покрытия, которая складывается из толщины размерного изменения (за счёт конденсации) и эффективной толщины диффузионной зоны. Точное определение эффективной толщины диффузионной зоны возможно методом эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES).

1.3.3. Формирование напряжений при осаждении покрытий

Прочность покрытий, осажденных газофазными методами, часто уступает прочности литых материалов, что связано с формированием столбчатой структуры со слабой межзеренной связью. При действии поперечных нагрузок такие покрытия разрушаются при напряжениях, меньше предела текучести компактного материала.

Механические напряжения в покрытиях разделяют на внутренние (напряжения роста) и внешние (термические и эксплуатационные) [75]. Растягивающие напряжения могут приводить к растрескиванию, отслоению от подложки и сколам покрытий [76]. Сжимающие напряжения способствуют краевому отслоению и скалыванию пленок [77], либо их короблению [78]. Наличие напряжений может вызвать изменения химического состава и микроструктуры покрытий [79], а также влиять на их механические и коррозионные свойства [80].

Напряжения несоответствия. Величина и знак внутренних напряжений зависят от свойств покрытия и подложки. Внутренние напряжения возникают при несоответствии постоянных их кристаллических решеток материалов покрытия и подложки, что наиболее заметно при гетероэпитаксии [81]. В зависимости от условий нанесения и характеристик покрытия и подложки процесс роста покрытия может сопровождаться его упругой и пластической деформацией [82].

Внутренние напряжения в поликристаллических пленках формируются при высоких скоростях осаждения и/или низких температурах подложки по механизму островкового роста Вольмера–Вебера. На разных стадиях роста знак и величина напряжений могут меняться: на стадии «островков» преобладают сжимающие напряжения, обусловленные силами поверхностного натяжения [83]. Коалесценция островков, напротив, сопровождается развитием растягивающих напряжений [84].

Растягивающие напряжения. При коалесценции заполнение промежутков между островками происходит за счет диффузии адатомов по поверхности подложки. Диффузионная подвижность адатомов зависит от скорости осаждения и от приведенной температуры T_s/T_m (температура подложки / температура плавления

покрытия). По соотношению T_s/T_m выделяют два основных механизма развития растягивающих напряжений в поликристаллических покрытиях [85, 86]:

– Первый тип – низкая диффузионная подвижность $T_s/T_m < 0,2$ (или высокие скорости осаждения) – растягивающие напряжения растут с увеличением толщины покрытия (например, покрытия Fe, Cr, Ti, Pt, осажденные при комнатной температуре).

– Второй тип – высокая диффузионная подвижность $T_s/T_m > 0,2$ (или низкие скорости осаждения) – после коалесценции с увеличением толщины наблюдается переход от растягивающих напряжений к сжимающим с последующей релаксацией или повторным ростом растягивающих напряжений. Примером являются покрытия Ni, осаждённые ниже 423 К: после достижения определенного уровня сжимающих напряжений начинается релаксация, которая может сменяться повторным развитием растягивающих напряжений [85].

Сжимающие напряжения. В отличие от растягивающих напряжений, связанных с образованием границ зерен, единого понимания причин сжимающих напряжений в покрытиях до сих пор нет. Предполагается, что их источником могут быть силы поверхностного натяжения либо деформация соседних зерен при коалесценции [87]. Наиболее обоснована кинетическая модель Chason-a [88], в которой сжимающие напряжения возникают в результате диффузии атомов на границы зерен и их последующего внедрения. Это раздвигает решетку, уплотняет границы и создает упругие сжимающие напряжения.

Влияние дефектов и фазовых превращений. В отличие от методов физического осаждения (PVD), в процессах CVD значительный вклад в напряжения роста вносят примеси внедрения (водород, хлор, углерод), захваченные из газовой фазы. Такие примеси приводят к появлению дефектов кристаллического строения – междоузельных атомов, вакансий, дислокаций и новых химических соединений. Это характерно, например, для покрытий тантала, где высока вероятность образования гидридов или оксикарбидов, существенно изменяющих параметр решетки и КТР покрытия по сравнению с чистым металлом.

Растягивающие (сжимающие) напряжения могут развиваться при фазовых превращениях. Например, при кристаллизации аморфной фазы халькогенидов ($GeTe$, Ge_4SbTe_5 и др.) вследствие уменьшения толщины покрытий на 8–9% и повышения их плотности растягивающие напряжения возрастали до 1 ГПа [89].

Области взаимной диффузии на границе раздела «покрытие–подложка» повышают прочность сцепления. Диффузионные покрытия при их достаточной пластичности способны выдерживать значительные деформации без отслаивания.

Термические напряжения возникают при изменении температуры вследствие внешнего воздействия (нагрев, охлаждение). Их возникновение обусловлено различием коэффициентов термического расширения (КТР) покрытия и подложки [90]. Поскольку процессы химического газофазного осаждения покрытий реализуются при повышенных температурах, последующее охлаждение до комнатной температуры индуцирует в системе значительные внутренние напряжения.

Относительная деформация покрытия ε и соответствующие термические напряжения σ при изменении температуры от температуры осаждения T_1 до температуры эксплуатации T_2 составляют [91]:

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 = -(\alpha_f - \alpha_s)(T_2 - T_1) = -\Delta\alpha\Delta T, \quad \sigma = -E_f/(1 - \nu_f) \Delta\alpha\Delta T, \quad (1.9)$$

где L_0 – начальный размер образца, ΔL – изменение размеров, α_f и α_s – КТР покрытия и подложки соответственно, E_f – модуль упругости материала покрытия и ν_f – коэффициент Пуассона. Знак напряжений определяется знаком разности КТР ($\Delta\alpha$) и знаком перепада температур (ΔT). При напряжениях, превышающих предел текучести материала, начинается необратимая пластическая деформация, ведущая к растрескиванию или отслоению покрытия.

Направление действия термических напряжений в процессе охлаждения ($\Delta T < 0$) определяется соотношением КТР ($\Delta\alpha$):

– Если $\alpha_f > \alpha_s$ (металлическое покрытие на керамике или графите), покрытие стремится сократиться в размерах сильнее, чем подложка, что приводит к возникновению в нём растягивающих напряжений ($\sigma > 0$), опасных образованием трещин.

– Если $\alpha_f < \alpha_s$ (тугоплавкое карбидное покрытие на металле), подложка сжимается сильнее, и в покрытии возникают сжимающие напряжения ($\sigma < 0$).

При нагреве ($T_2 > T_1$) знак напряжений меняется на противоположный.

Для иллюстрации рассмотрим осаждение тантала на конструкционную сталь в термоупругом приближении. КТР тантала $\alpha_{Ta} \approx 6,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, стали $\alpha_{стали} \approx 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Поскольку $\alpha_{Ta} < \alpha_{стали}$, при охлаждении от температуры осаждения (1273 К) до

комнатной (300 К) в покрытии будут возникать сжимающие напряжения. Оценка по уравнениям (1.9) даёт величину деформации покрытия $\varepsilon = -0,73\%$ и упругое напряжение $\sigma = -2,07$ ГПа. Данное значение значительно превышает предел текучести тантала (200–300 МПа). Следовательно, при охлаждении упругая деформация покрытия сменяется пластической. При потере танталом пластичности (например, в при насыщении водородом или углеродом) это приводит к разрушению, что согласуется с экспериментальными данными [92, 93].

Для предотвращения разрушения покрытий, вызванного термическими напряжениями, используются два основных подхода: применение буферных слоев с промежуточным значением КТР (например, интерметаллидов или карбидов) и снижение температуры осаждения.

Структурные напряжения. В системе Ta/сталь термические напряжения конкурируют со структурными напряжениями рассогласования параметров решеток $\delta \approx 15,4\%$ ($a_{\text{Ta}} = 3,306 \text{ \AA}$, $a_{\text{Fe}} = 2,866 \text{ \AA}$) [94], которые приводят к значительным сжимающим напряжениям на начальных стадиях роста покрытий, способствуя стабилизации метастабильной тетрагональной β -фазы Ta, а не равновесной пластичной α -фазы. При последующей коалесценции островков сжимающие напряжения сменяются растягивающими, достигающими величин порядка 1 ГПа, что создает предпосылки для образования микротрещин. Кроме различия КТР и параметров элементарных ячеек, на развитие напряжений в паре Ta/сталь влияет фазовый переход в подложке ($\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$), сопровождающийся скачкообразным изменением удельного объема и КТР в интервале температур 1023 – 1173 К.

Таким образом, напряженное состояние CVD-покрытий является результатом суперпозиции внутренних и внешних напряжений. Внутренние напряжения определяются механизмами зародышеобразования, коалесценции островков и эволюцией дефектной структуры. Термические напряжения индуцируются разностью термического расширения материалов покрытия и подложки при охлаждении от температуры синтеза. Вследствие высоких температур CVD-процессов термические напряжения часто оказываются соизмеримы с напряжениями роста.

Расчетные термические напряжения в упругом приближении могут многократно превышать предел текучести покрытия. Релаксация таких напряжений происходит

либо путем интенсивной пластической деформации, либо путем образования сетки трещин в случае охрупчивания покрытия примесями внедрения (H, C, O, Cl).

В поликристаллических CVD-покрытиях растягивающие напряжения вызывают образование межзеренных и сквозных трещин, приводящих к отслоению покрытия, а сжимающие напряжения приводят к короблению и краевому отслоению,

Снижение уровня остаточных напряжений в CVD-покрытиях может быть достигнуто снижением температуры процесса или применением буферных слоев, а также за счет целенаправленного управления составом газовой фазы для минимизации внедрения примесей и формирования многослойных структур с градиентом состава, обеспечивающих плавное изменение КТР от подложки к поверхности покрытия.

1.4. Термодинамика осаждения покрытий

1.4.1. Термодинамический анализ химических процессов

Для термодинамического анализа в пространстве условно выбирается область, называемая термодинамической системой. В её состав включают все вещества (компоненты) в различных агрегатных состояниях, которые могут образоваться из элементов, присутствующих в изучаемой системе. Число независимых компонентов системы равно числу веществ в системе, минус число связывающих эти вещества независимых реакций.

Термодинамический анализ обычно проводят для равновесного состояния, к которому стремится изолированная термодинамическая система. На практике условие изолированности считается выполненным, если скорость установления равновесия в системе значительно превышает скорость ее обмена веществом и энергией с окружающей средой. Допущение о достижении равновесия обосновано для высокотемпературных процессов или случаев, когда время установления равновесия мало. Например, в проточном реакторе равновесие достигается, если скорость химических реакций выше скорости потока, и за время пребывания реагентов в зоне реакции смесь успевает прийти в равновесное состояние.

Классический термодинамический анализ основан на оценке возможности протекания конкурирующих реакций путем расчета изменения энергии Гиббса (ΔG_r) для каждой из них при заданных температурах и давлениях. При наличии нескольких возможных реакций будут преобладать реакции с наиболее отрицательным значением ΔG_r . Для сравнения различных реагентов и конкурирующих в системе реакций анализируют зависимости энергии Гиббса для разных реакций от парциального давления одного из компонентов $\Delta G_r = RT \ln p_i$ или активности ($RT \ln a_i$), где R – газовая постоянная, T – температура.

Графическое представление зависимостей $\Delta G_r = RT \ln p_i$ называют диаграммами относительной устойчивости. Впервые их начал использовать Эллингхем для оксидов [95] (иногда их называют диаграммами Эллингхема), представив их в координатах «энергия Гиббса ΔG_r реакций окисления – температура» (рис. 1.9) в расчете на 1 моль кислорода O_2 .

Линии на диаграмме (рис. 1.9) имеют наклон, пропорциональный изменению энтропии (ΔS). Чем ниже расположена линия оксида, тем он термодинамически стабильнее. При фиксированной температуре металл, соответствующий нижней линии (более отрицательное ΔG_r), способен восстанавливать оксид металла, линия которого проходит выше. Разность значений ΔG_r между двумя линиями характеризует термодинамическую движущую силу процесса восстановления: чем этот зазор больше, тем эффективнее восстановитель. Точка пересечения двух линий показывает температуру, при которой один металл перестает быть восстановителем для оксида другого. Выше этой температуры роли металлов (кто восстанавливает, а кто окисляется) меняются.

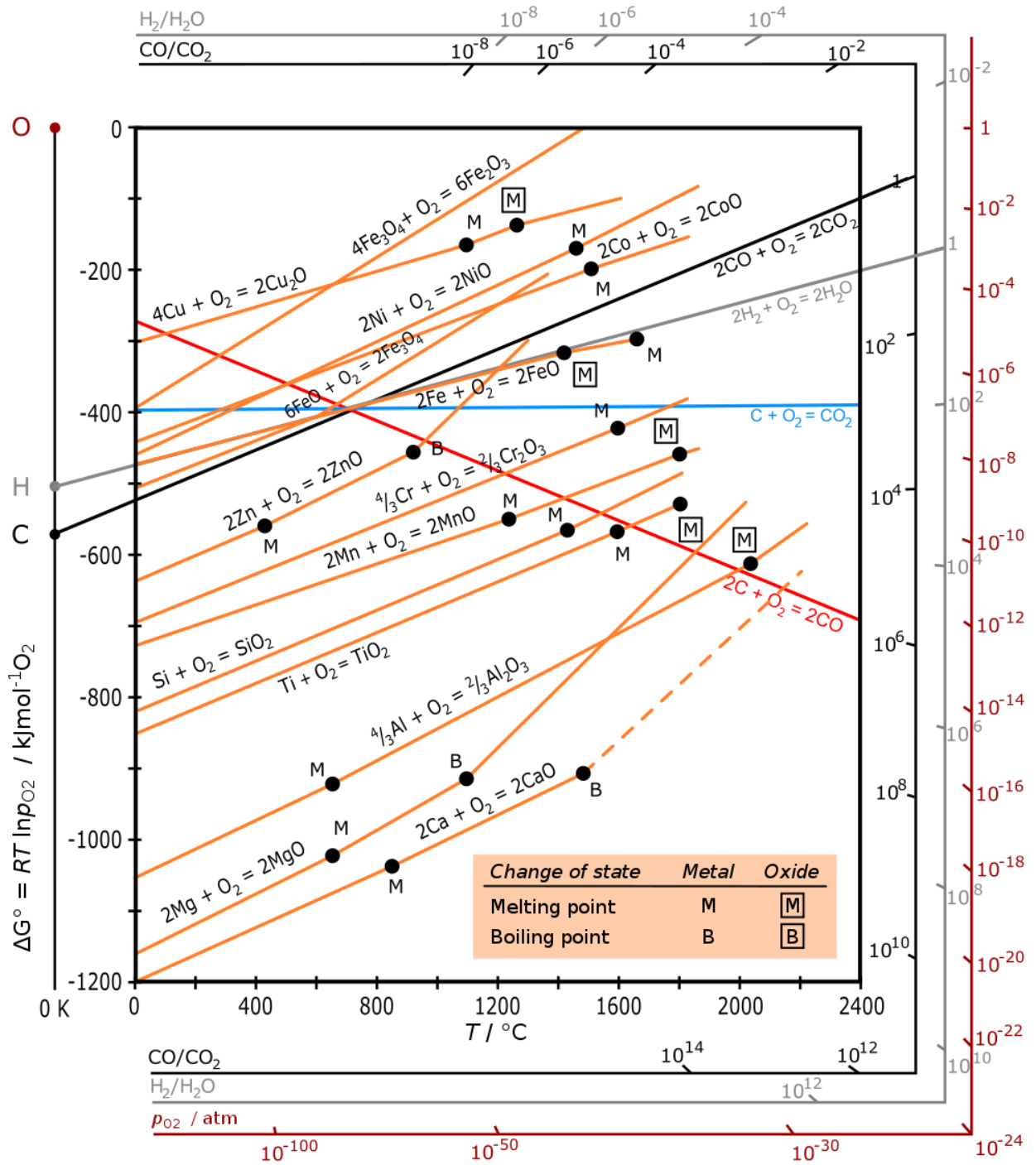


Рис. 1.9 – Температурные зависимости энергии Гиббса образования оксидов металлов и соответствующие парциальные давления кислорода (диаграммы Эллингема) [95].

1.4.2. Термодинамическое моделирование (ТДМ)

Более информативные результаты по сравнению с классическим термодинамическим анализом отдельных реакций дает термодинамическое моделирование (ТДМ) [96 - 99]. Под ТДМ понимают расчет равновесных составов многокомпонентных систем с использованием константных методов или методов поиска экстремума термодинамических потенциалов.

Константные методы в настоящее время применимы лишь для ограниченного круга задач, поскольку требуют не только полных данных о термодинамических свойствах всех реакционноспособных соединений, но и выбора конкретного набора независимых реакций, возможных в системе [100]. Методы экстремума термодинамического потенциала системы применяются более широко, так как требуют только знания термодинамических свойств возможных компонентов системы и не связаны с набором реакций. В соответствии с вариационными принципами термодинамики [101] равновесие в системе достигается в точке экстремума характеристической функции (например, минимума энергии Гиббса или максимума энтропии) при учете всего множества возможных индивидуальных веществ.

Модели локального и частичного равновесия. Методы равновесной термодинамики эффективны и при анализе реальных неравновесных процессов, в которых полное равновесие часто не достигается. В таких системах равновесие может устанавливаться лишь локально или частично.

Для анализа частично равновесных систем, например, процессов CVD в газовом потоке, используют модель локального термодинамического равновесия (ЛТР) [102]. Согласно этой модели, область протекания процесса мысленно разбивается на макроскопические подобласти, каждая из которых считается равновесной. При этом энтропия в каждой подобласти является той же функцией параметров состояния, что и в состоянии полного равновесия.

Кроме модели ЛТР, используют методику условного частичного равновесия (ЧР) [99]. При проведении расчётов частичное равновесие может задаваться: 1) «исключением» из входных данных компонентов, не образующихся вследствие

кинетических ограничений, и 2) «замораживанием» - фиксацией на определенном уровне концентраций компонентов, не реагирующих или реагирующих очень медленно по кинетическим причинам.

Схема применения ТДМ. Термодинамическое моделирование является разновидностью математического моделирования и используется для поиска термодинамически равновесного состояния системы и определения равновесных параметров и равновесного химического и фазового составов.

На первом этапе ТДМ создается термодинамическая модель исследуемой системы, включающая в себя:

- условия равновесия (элементный состав, температура, давление, характеризующие равновесное состояние);
- информацию о термодинамических свойствах веществ, образующих равновесную систему;
- физико-химические модели фаз системы (уравнения состояния, модели растворов).

На втором этапе формируется математическая модель, которая отражает свойства физической модели, создается система нелинейных уравнений, описывающая условия экстремума термодинамического потенциала и выбирается итерационный алгоритм расчёта.

Далее, в процессе проведения вычислений, задаются параметры модели (термодинамические свойства веществ, параметры уравнений состояния и моделей растворов) и проводятся расчёты равновесных составов системы и термодинамических характеристик системы.

Актуальность ТДМ для CVD-процессов. Термодинамическое моделирование химических и фазовых равновесий применяется для разработки и оптимизации в CVD-процессов, оценки возможности протекания реакций и оптимальных параметров осаждения, таких как температура осаждения, давление и концентрации реагентов. Термодинамическое моделирование позволяет также:

1) рассчитать основные технологические показатели процесса осаждения (степень превращения, энергозатраты на получение продукта и т.д.) и термодинамические свойства конечных продуктов (теплоёмкость, полную энтальпию смеси и др.);

2) определить возможные пути подавления образования побочных продуктов и методы повышения выхода целевого компонента;

3) предложить вероятный механизм процесса и обосновать схему реактора, обеспечивающую наибольший выход необходимого компонента.

Термодинамические данные для ТДМ

При проведении анализа термодинамических систем используется информация о термодинамических свойствах компонентов этих систем. Источником такой информации служат специализированные базы термодинамических данных. На сегодняшний день сформированы обширные компьютерные банки данных, аккумулирующие сведения из фундаментальных справочных изданий. К числу наиболее авторитетных и универсальных источников относятся отечественный банк данных ИВТАНТЕРМО (ИВТАН [103]), международные справочники JANAF [104], а также публикации Кубашевского и соавторов [105].

Базы данных содержат информацию о наиболее изученных веществах. Однако в реальных системах возможно образование компонентов, сведения о которых в базах данных отсутствуют. В связи с этим исследователями создаются локальные (проблемно-ориентированные) базы данных, предназначенные для решения узких классов задач, например, для моделирования пиролиза углеводородов или процессов горения.

Очевидно, что любая термодинамическая информация содержит погрешности, как случайные, так и методические. В связи с этим обязательным этапом моделирования является критическая оценка полноты, точности и термодинамической согласованности исходных данных для каждой конкретной системы, а также анализ чувствительности результатов расчета к возможным погрешностям исходных данных.

Программное обеспечение для ТДМ

Первые алгоритмы расчёта равновесных составов термодинамических систем с химическими реакциями были опубликованы в 1947 году С. Бринкли [106] и в 1958 году У. Уайтом с соавторами [107]. В последующие годы алгоритмы расчётов совершенствовались в решении частных задач [108, 109], что было обусловлено большим разнообразием видов термодинамических систем. Кроме того, на основе предложенных алгоритмов были созданы проблемно-ориентированные программные комплексы с базами данных термодинамических свойств веществ, ориентированные

на решение групп задач, например, на задачи ракетной техники [110, 111], на задачи металлургии и материаловедения SOLGASMIX [112] и геохимии СЕЛЕКТОР [113].

Затем появились универсальные программные комплексы: «Астра» [98], MTData [114], Thermo-Calc [115], FactSage [116], при помощи которых можно было решать широкий круг задач, в том числе и задачи моделирования реакторов для химического осаждения из газовой фазы [117, 118].

Подобные программы стали широко применяться для решения задач, связанных с расчётами фазовых диаграмм, методами, получившими в 1960-х годах общее название CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [119 - 122]. Этот подход позволяет получать зависимости состава химической системы от температуры, давления и других переменных и рассчитывать равновесные фазовые диаграммы многокомпонентных систем, определяя области существования фаз в зависимости от температуры, давления и состава.

Суть метода CALPHAD заключается в построении термодинамической модели многокомпонентной системы в целом с учетом свойств каждой фазы с последующей минимизацией энергии Гиббса для системы [123, 124]. Расхождение между моделью и реальной системой представляется аналитической функцией (разложением в ряд по температуре, давлению, составу фаз), которая минимизируется за счет настройки параметров исходной модели.

Таким образом, современное термодинамическое моделирование (ТДМ), основанное на поиске экстремума термодинамических потенциалов, более информативно по сравнению с классическим анализом отдельных реакций, поскольку требует только знания термодинамических свойств возможных компонентов и не связано с выбором набора реакций.

ТДМ позволяет прогнозировать результаты проведения газофазных процессов и оптимизировать условия их проведения.

Эффективность ТДМ базируется на достоверных базах данных и программных комплексах. Обязательным этапом моделирования является оценка полноты, точности (погрешности) и термодинамической согласованности исходных данных.

1.4.3. Термодинамическое моделирование CVD систем

При анализе процессов химического осаждения из газовой фазы широкое применение находят методы, подобные методикам CALPHAD. Они позволяют не только оценивать вероятность образования конденсированных фаз, но и учитывать сложные взаимодействия реагентов, а также возможные отклонения реальной системы от состояния полного равновесия.

Проведение CVD-процессов осуществляется в химических реакторах различной конфигурации [27, 44, 125], в которых чаще всего, соблюдаются следующие условия:

1) Тип реактора: преимущественно используются проточные реакторы непрерывного действия, обеспечивающие постоянную подачу реагентов и отвод продуктов, что гарантирует высокую производительность. В ряде случаев применимы установки периодического действия, в которых реакционные потоки периодически перекрываются.

2) Режим работы: для достижения однородности осаждаемых слоев задается стационарный режим. В этом режиме концентрации реагентов и продуктов, а также скорости их подвода и отвода остаются постоянными во времени в любой точке подложки, что обеспечивает равномерный рост покрытия.

3) Организация потоков: реагенты, как правило, доставляются в реакционную зону отдельно (в потоке газа-носителя), смешиваясь непосредственно вблизи нагретой подложки.

Для подобных реакторов термодинамическая система, в которой протекает осаждение, локализована в приповерхностной области подложки. В этой зоне в стационарном режиме происходит смешение реагентов, их нагрев (за счет теплопередачи от горячих стенок, либо прямым нагревом подложки индуктором) и последующее взаимодействие. Поток реагентов, как правило, имеет ламинарное течение, и скорость ввода каждого компонента в реактор относительно невелика и равна скорости удаления (плюс скорость осаждения). Сумма парциальных давлений всех компонентов (реагирующих веществ и инертных газов) определяет общее давление в системе, которое полагается постоянным на протяжении всего процесса.

В описанной модели устанавливается описанное ранее в п.1.4.2 локальное термодинамическое равновесие (ЛТР), которое предполагает наличие как внешних (энергетического и теплового с выравниванием температур), так и внутренних (фазового и химического с выравниванием химических потенциалов) равновесий. При наличии кинетических ограничений для описания процесса могут привлекаться более сложные модели, такие как методика условного (частичного) равновесия (ЧР).

Термодинамический анализ CVD-процессов методами классической термодинамики (на основании сравнения конкурирующих реакций) проводится для получения качественных оценок протекающих процессов, например, для сравнения процессов осаждения боридов TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 и LaB_6 [126].

В настоящее время обычно применяются методы термодинамического моделирования, обеспечивающие получение количественных данных. Например, для осаждения ZrB_2 [127] были получены температурная зависимость равновесного состава реакционной смеси (рис. 1.10 а) и области стабильности различных компонентов системы в зависимости от давления и температуры (рис. 1.10 б).

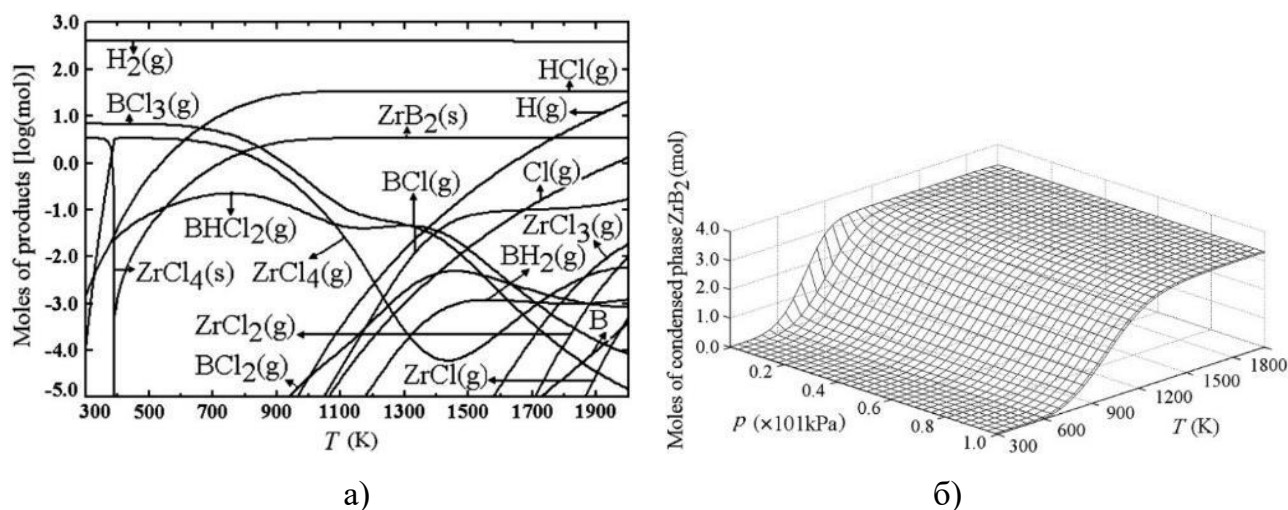


Рис. 1.10 – а) Температурная зависимость равновесного состава реакционной смеси; б) Область осаждения ZrB_2 в зависимости от температуры и давления [127].

Термодинамическое моделирование успешно зарекомендовало себя при разработке технологий осаждения широкого круга практически значимых материалов, включая нитриды BN [128], SiN [129], GaN , AlN [130], бориды, карбиды BC [131] TaC [132], HfC [133], SiC [134], кремний и различные покрытия на подложках из кремния

[135], а также ряд других покрытий и соответствующих процессов.

При проведении расчетов равновесного состава термодинамической системы в качестве исходных условий, как правило, задаются:

- внешние параметры процесса: температура (T) и общее давление (P) в реакторе;
- элементный состав системы (загрузка реагентов);
- перечень индивидуальных компонентов системы (газовых, конденсированных, в виде компонентов растворов), потенциально способных образовываться в системе, а также их термодинамические свойства;
- модели взаимодействия компонентов для твердых и жидких растворов.

Варьируя состав исходной смеси, оценивают влияние различных наборов реагентов на конечный результат. Это особенно актуально, так как одно и то же покрытие может быть получено из разных прекурсоров.

Следует отметить, что, несмотря на широкое распространение методов ТДМ, методики частичного равновесия (ЧР), позволяющие учитывать кинетические затруднения, применяются относительно редко, что сужает возможности анализа реальных процессов. Также недостаточно внимания уделяется моделированию гетерогенного взаимодействия в системе «газ – твердое тело», а именно – процессам изменения состава приповерхностных слоев подложки, образованию диффузных зон и росту покрытия на границе раздела фаз. Экспериментальное получение селективной по глубине информации о химическом и фазовом составе образующихся поверхностных слоев является трудоемким, сложным и зачастую обладает невысокой точностью, что делает развитие теоретических методов прогнозирования в этом направлении особенно актуальным.

Таким образом, на основе анализа применения методов термодинамики к исследованию CVD-процессов можно сделать следующие выводы:

1) Теоретической базой для понимания высокотемпературных CVD-процессов является термодинамический анализ, основанный на критериях достижения экстремума термодинамических потенциалов системы (энергии Гиббса, энтропии).

2) Обоснован выбор термодинамического моделирования (ТДМ), реализующего поиск глобального минимума термодинамических потенциалов системы, в качестве инструмента анализа равновесных составов многокомпонентных гетерогенных систем, не требующего априорного задания набора независимых реакций.

3) Определены возможности применения моделей локального (ЛТР) и частичного (ЧР) равновесия для описания реальных CVD-процессов. Концепция ЛТР позволяет выделить равновесные области в реакционном пространстве, а модель ЧР позволяет учесть кинетические ограничения, имеющиеся в реальных условиях.

4) Эффективность ТДМ для оптимизации CVD-процессов подтверждена примерами разработки режимов осаждения широкого спектра боридов, нитридов, карбидов и других материалов.

5) Обоснованы направления повышения достоверности и прогностических возможностей ТДМ за счет обеспечения точности и полноты исходных термодинамических данных, а также с помощью моделирования образования слоёв при гетерогенных процессах на границе «газ – твердое тело» с учетом диффузионного взаимодействия с материалом подложки.

1.5. Осаждение тугоплавких материалов

Тугоплавкими принято называть металлы, температура плавления которых превышает температуру плавления железа (за исключением металлов платиновой группы и тория) [136]. К данному классу также относят большинство оксидов и бескислородных соединений тугоплавких металлов: бориды, карбиды, силициды и нитриды [137]. Области применения тугоплавких материалов (рис. 1.11) охватывают ключевые отрасли промышленности: авиационную, космическую, ядерную, химическую, электронную, электротехническую, медицинскую и др.

Наиболее тугоплавкие керамические материалы с температурой плавления выше 3273 К рассматриваются в качестве особой группы сверхвысокотемпературных керамических материалов (УНТС – Ultra-High Temperature Ceramics) [138]. К УНТС обычно относят бинарные соединения бора, углерода, азота или кремния с тугоплавкими металлами, такими как Zr, Hf, Ti, Nb и Ta и др.

Благодаря частично металлическому характеру химических связей эти соединения сочетают металлоподобные и керамические свойства: они обладают более высокой электрической и теплопроводностью по сравнению с оксидной керамикой, сохраняют работоспособность при экстремальных температурах, высоких тепловых

потоках, интенсивном радиационном воздействии и значительных механических нагрузках. Интерес к УНТС-материалам существенно возрос с развитием ракетной техники, где они нашли применение в ракетных двигателях, теплозащитных экранах и элементах гиперзвуковых аппаратов [139].

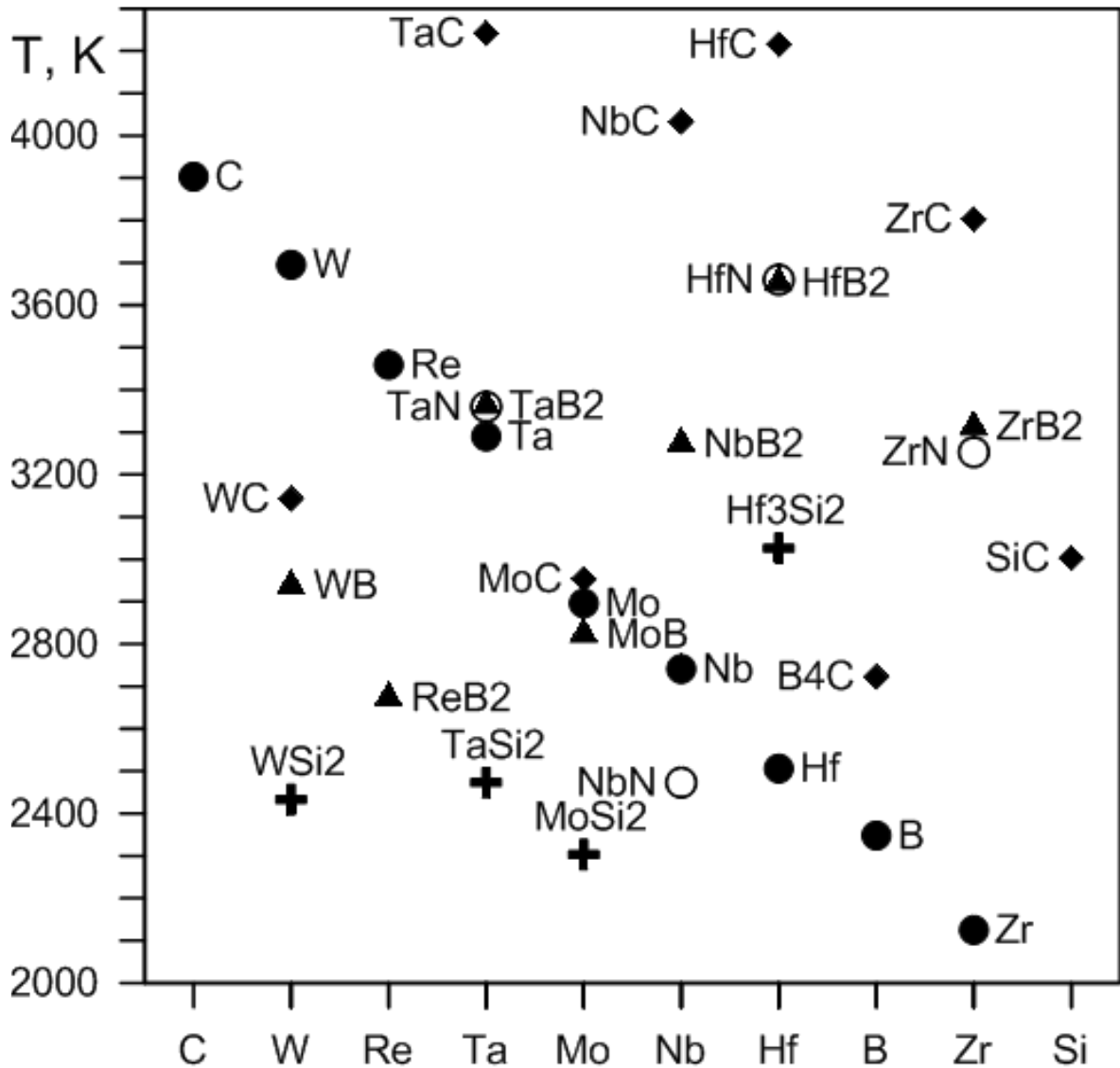


Рис. 1.11 – Температуры плавления тугоплавких металлов и их бескислородных соединений, по данным [136, 140 - 144].

Получение тугоплавких материалов в компактной форме сопряжено с технологическими сложностями и высокими затратами. В связи с этим экономически и технологически целесообразным является использование тугоплавких материалов в виде покрытий. Далее рассмотрены особенности применения и получения покрытий из тугоплавких металлов и соединений, планируемых к получению в настоящем исследовании (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Характеристики тугоплавких материалов [140 - 148]

Материал покрытия	Температура плавления, К	Плотность, г/см ³	КТР 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Твердость, ГПа	Модуль Юнга
Mo	2896	10,28	4,9	1,5	324
Ta	3290	16,69	6,5	0,9	186
Re	3459	21,02	6,7	2,5	469
TaC	4150	14.64	7,5	21	550
HfC	4163	12.76	7	28	490
HfB ₂	3653	11.19	6,3	21,3	530

1.5.1. Осаждение покрытий молибдена

Молибден относится к тугоплавким металлам с относительно невысокой плотностью (10,28 г/см³), что выгодно отличает его от других представителей данной группы. Материал характеризуется высокой температурой плавления, значительными твердостью и модулем упругости (табл. 1.1), устойчивостью к абразивному износу и эрозии, а также химической стойкостью к действию серной, соляной и фосфорной кислот. Низкий коэффициент термического расширения молибдена обеспечивает стабильность размеров при высоких температурах без размягчения, что делает его привлекательным для применения в условиях термических нагрузок [149].

Молибденовые покрытия могут наноситься непосредственно на различные типы подложек без использования промежуточных слоев и, как правило, характеризуются хорошей адгезией. Это позволяет применять их в качестве подслоя для последующего осаждения других покрытий. Благодаря низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости, превышающей показатели закаленной стали, молибденовые покрытия используются для упрочнения и повышения химической стойкости ответственных узлов машин и механизмов [150]. Основным ограничением применения молибдена является его склонность к окислению, что исключает возможность использования таких покрытий в качестве жаростойких в кислородсодержащих средах.

Для получения молибденовых покрытий широко применяется высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF - High-velocity oxy-fuel) [151], а для изделий сложной

формы используется химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [152 - 156]. В качестве реагента для газофазного осаждения молибдена часто используется карбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$, термическое разложение которого происходит при температуре ~ 550 К. Недостатком данного подхода является загрязнение покрытий углеродом [155].

Более чистые покрытия получают с помощью восстановления пентахлорида молибдена MoCl_5 водородом при температуре ~ 1173 К [154]. Кроме MoCl_5 водородом можно восстанавливать пары оксидов молибдена [153] или пары оксихлорида MoO_2Cl_2 [156].

Для исключения воздействия водорода на материал подложки была предложена схема восстановления MoCl_5 парами цинка при температурах ~ 750 К с использованием ALD-процесса [152]. При этом реагенты MoCl_5 и Zn подавались поочередно для минимизации взаимодействия цинка с формируемым покрытием. Цинк показал высокую эффективность в качестве восстановителя, обеспечивая скорость осаждения $\sim 0,08$ нм/цикл при 793 К. В процессе осаждения было обнаружено частичное травление покрытия под действием MoCl_5 . Кроме того, в покрытиях Mo растворялось не менее ~ 1 ат.% цинка. Растворенный цинк, в свою очередь, участвовал в восстановлении паров MoCl_5 , частично подавляя процесс травления. С повышением температуры содержание цинка в покрытии снижалось. Авторы отметили технологическую сложность применения цинка, связанную с низким давлением его паров и трудностью обеспечения постоянной скорости подачи реагента.

1.5.2. Осаждение покрытий тантала

Тантал обладает исключительными защитными и антикоррозионными свойствами в различных агрессивных средах, что определяет его востребованность для ряда промышленных изделий [157, 158]. Относительно высокая стоимость и плотность тантала обуславливают экономическую целесообразность его применения именно в виде покрытий, которые нашли широкое применение в микроэлектронике, нефтегазовой отрасли, химическом машиностроении, медицине и других областях.

Основными методами получения танталовых покрытий являются физическое газофазное осаждение (PVD) [159 - 164] и химическое газофазное осаждение (CVD),

как правило, с помощью восстановления хлорида тантала водородом при температурах ~1073-1173К [165 - 171] по реакции:



В покрытиях может формироваться стабильная форма α -Ta с ОЦК структурой ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$) и метастабильная форма β -Ta, имеющая искаженную сигма-структуру Франка-Каспера ($\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$) [172, 173]. Покрытия также могут состоять из смеси фаз α -Ta и β -Ta или содержать слои тантала в аморфном состоянии [174 - 177]. Помимо этого, в специальных условиях наблюдались нестабильные аномальные структуры тантала с ГЦК и ГПУ решетками [178], которые образуются в виде вкраплений в α - и β -фазах или в очень тонких слоях и далее не рассматриваются.

α -Ta характеризуется высокой температурой плавления (табл. 1.1), высокой пластичностью и вязкостью, а также химической стойкостью к кислотам и агрессивным газам. Благодаря этому α -Ta применяется в защитных покрытиях [179, 180, 181, 182] и в изделиях, работающих в условиях нагрузок и деформаций. Танталовые покрытия рассматриваются как перспективная альтернатива хромовым покрытиям [183, 184, 94], получение которых связано с использованием экологически вредных веществ [166]. Высокая биосовместимость тантала обуславливает его применение в покрытиях имплантатов (из стали 316, сплавов Ti6Al4V, углерода, SiC), стентов и кардиостимуляторов [185 - 188]. Низкое удельное сопротивление α -Ta (20 – 40 мкОм*см [189, 190]) позволяет использовать его в тонкопленочных конденсаторах [191]. Слои α -Ta препятствуют диффузии меди в кремний [192, 193] и поэтому используются при металлизации интегральных схем [191].

β -фаза тантала также обладает высокой коррозионной стойкостью [194], однако, по сравнению с α -Ta, характеризуется большей твердостью и хрупкостью, что ограничивает ее применение в условиях термоударов и деформаций [179, 195]. Относительно высокое удельное сопротивление β -Ta (160–200 мкОм*см [196]) позволяет использовать его в конденсаторах, резисторах [197] и в устройствах с магниторезистивной RAM [198].

Аморфный тантал. Впервые разупорядоченные пленки тантала толщиной 45–80 нм были получены охлаждением паров в вакууме [174], однако они сохраняли

стабильность лишь ниже 183 К. Стабильные до 973 К пленки аморфного тантала толщиной до 100 нм впоследствии были синтезированы методами лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии [175] и электронно-лучевого напыления [176]. Такие пленки обладают высоким удельным сопротивлением (200–2000 мкОм·см для толщины ~40 нм). Отсутствие границ зерен в аморфных пленках обеспечивает значительно меньшую диффузию меди по сравнению с поликристаллическими аналогами, что представляет практический интерес для создания барьерных слоев в кремниевых устройствах.

Формирование α и β фаз тантала в зависимости от вида подложки, температуры и режимов осаждения, наличия примесей, толщины покрытия и других факторов хорошо изучено [159 - 209]. Однако до настоящего времени нет понимания механизмов формирования определенной фазы α или β тантала при осаждении покрытий.

Анализ влияния подложки на структуру танталовых покрытий [199 - 213] позволили авторам [199] указать следующие закономерности:

1) Зарождению β -тантала способствуют оксиды и материалы, легко образующие поверхностные оксиды на воздухе при комнатной температуре (стекло, Ta_2O_5 , кварц, сапфир, Cu, Ni, сталь, Si и SiO_2). Исключением является алюминий, на котором зарождается α – Ta [214].

2) Зарождению α -тантала способствуют материалы, не склонные к образованию оксидов (Au, Pt, Rh, TaN и W). Подобные материалы используют в качестве промежуточных слоев для получения покрытий α -Ta в PVD [215, 216] и в CVD-процессах [167, 186, 217].

3) Материалы, которые не окисляются при комнатной температуре, но могут окисляться при нагреве (Mo, Ta_2N , Si_3N_4) способствуют образованию α -фазы в чистом виде или образованию β -фазы в окисленном состоянии.

Роль примесей и условий осаждения. Примеси кислорода стабилизируют β -Ta уже на стадии зарождения покрытия [173 - 208]. Для подавления этого эффекта и стимулирования роста α -Ta предложено вводить примеси органических углеродсодержащих соединений [218]. Стабилизации α -Ta также способствует наличие азота в пленке [207, 210].

Фаза β -Ta образуется преимущественно в относительно тонких слоях. При магнетронном напылении тантала на подложки Si и SiO_2 фаза β -Ta осаждалась при

толщине покрытий менее 5-7 мкм, а при дальнейшем напылении тантала поверх слоев β -Ta осаждались слои α -Ta [209]. При магнетронном напылении слои чистого β -Ta или смесь α -Ta и β -Ta образуются до температуры подложки 673 К, а выше указанной температуры образуются однофазные слои α -Ta [161, 183, 201]. Даже для близких по природе подложек наблюдаются некоторые различия в формировании слоев α -Ta и β -Ta. Например, при магнетронном напылении тантала на разные стали было обнаружено формирование фазы β -Ta на границе раздела покрытия и подложки в виде игольчатых структур [183 - 219]. При этом на низкоуглеродистой стали покрытие состояло преимущественно из β -Ta, на стали AISI 304 при толщине менее 7 мкм также формировался β -Ta, а выше – α -Ta [183]. На стали AISI 316 в тех же условиях осаждался α -Ta со случайными включениями β -фазы [220].

Превращение слоев β -Ta в α -Ta возможно при нагреве [221, 159]. Температура превращения зависит от вида подложки и содержания кислорода, который ингибирует этот процесс [183 - 225]. Например, на подложке Si в отсутствие кислорода превращение начиналось при 673 К [223, 224]. В присутствии следов кислорода полное превращение β -Ta в α -Ta достигалось при 1073–1123 К [197], при 1023 К по данным [206] и при 873-923К по данным [223]. Такой разброс данных связан, скорее всего, с различным содержанием кислорода, который может растворяться в тантале до 10 % по границам зерен, а при нагреве выше 650 К дополнительно может растворяться и кислород из пассивирующей оксидной пленки [224, 226].

Влияние термических напряжений. Одной из вероятных причин образования фазы β -Ta являются термические напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения (КТР) и несоответствием кристаллических решеток покрытия и подложки. Например, для пары тантал–железо несоответствие решеток составляет ~15,5 %, а КТР различаются примерно в 3 раза, что приводит к деформации решетки в прилегающих к подложке слоях. По этим же причинам с ростом толщины покрытий α -Ta на стали может ухудшаться их качество: покрытия на стали AISI 4340, полученные магнетронным напылением при ~693 К, растрескивались при достижении толщины ~100 мкм [179].

Таким образом, при разработке процессов получения танталовых покрытий методами химического газофазного осаждения необходимо учитывать возможность формирования как β -Ta, так и α -Ta, что определяется: природой подложки,

температурными условиями, наличием примесей и толщиной покрытия.

1.5.3. Осаждение покрытий карбидов тантала

В системе Ta – C образуется несколько нестехиометрических карбидов [227-229]. Наиболее исследованными среди них монокарбид тантала TaC карбид Ta₂C и дзета-фаза ζ-Ta₄C₃ [230, 231]. Область гомогенности монокарбида TaC содержит от 37 до 50 ат. % углерода при температуре 3749 К, β-Ta₂C стабилен при содержании от 26 до 35 ат. % углерода при температуре 3047 К, дзета-фаза ζ-Ta₄C₃ может содержать от 38 до 39 ат. % углерода.

Монокарбид тантала TaC имеет высокую температуру плавления, высокую твердость и модуль упругости (табл. 1.1), устойчив к радиации, термическим ударам, коррозии, химическому воздействию [232], окислению и абляции [233], и поэтому используется при разработке высокотемпературных и износостойких материалов. Например, для работы при высоких температурах в условиях экстремальных нагрузок были созданы керамические композиты TaC/C [234] и TaC/SiC [235]. Также на основе составов TaC-C-Al с содержанием 10-20 ат.% Ta и 6-7 ат.% Al были разработаны высокотемпературные износостойкие покрытия с высокими антифрикционными свойствами [236, 237]. Монокарбид тантала имеет низкую электропроводность и весьма устойчив к диффузии металлов, что позволяет использовать покрытия TaC в качестве диффузионных барьерных слоев [238, 239].

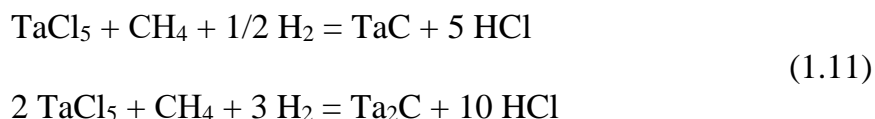
Карбиды Ta₂C и Ta₄C₃ часто образуются при получении монокарбида тантала в качестве сопутствующих продуктов. Например, разные карбидные фазы образуются в покрытиях, имеющих градиент концентраций элементов (углерода и тантала). Карбид Ta₂C плавится при температуре ~3600К и более стоек к окислению [240] и пластичен [241], чем TaC. Наличие дзета-фазы ζ-Ta₄C₃ в смеси карбидов тантала повышает вязкость разрушения и улучшает механическую прочность материала [242, 243].

Покрытия карбидов тантала получают различными методами. Например, на подложку наносят растворы металлосодержащих комплексных соединений с полимерами [244, 245], затем их сушат, подвергают пиролизу (при T = 623-873 К) и проводят карботермический синтез (при T = 873-1473 К и давлении до 10⁻⁴ Па).

Недостатками данного способа являются неравномерность растекания геля по поверхности, а также усадка покрытия в процессах сушки и обжига, приводящая к неоднородности толщины и плотности. Дополнительным ограничением выступает высокая стоимость металлоорганических реагентов. Альтернативный подход, направленный на снижение себестоимости, заключается в спекании порошка TaC с органическими связующими при температурах выше 2300 К, что позволяет получать плотные слои толщиной до 200 мкм [246]. Однако данный метод нанесения покрытий также не применим для изделий сложной геометрической формы и подложек с температурой плавления ниже 2300К.

Покрытия карбидов тантала на изделия сложной формы получали с помощью пиролиза металлоорганических соединений при температурах 623-1573 К [245, 247], а также с использованием плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) при температурах ниже 673К [248].

При химическом газофазном осаждении карбидов тантала наиболее часто применяются смеси, содержащие источник тантала, углеродсодержащий компонент и водород. Так, осаждение покрытий из смеси TaCl₅, CH₄, H₂ и He на подложке, нагретой до 1493-1653К [249, 250, 251] протекает в соответствии с реакциями:



Снижение давления в реакционной камере до ~10 кПа позволяет уменьшить температуру осаждения карбидов до 1323–1423 К [250]. Замена в реакционной смеси метана CH₄ на этан C₂H₆ также уменьшает температуру осаждения карбидов. Карбиды тантала начинают осаждаться из смеси TaCl₅, C₂H₆, H₂ при пониженном давлении ~1 КПа уже при температурах 1123÷1223К [33, 252].

При осаждении карбидов тантала из смеси TaCl₅–C₃H₆–H₂ (или TaCl₅–C₃H₆) используют оборудование с высокой коррозионной стойкостью по отношению к выделяющимся хлору и хлороводороду, а также к водородному охрупчиванию.

1.5.4. Осаждение покрытий HfC, HfB₂, Re

HfC имеет сверхвысокую температуру плавления и высокую твердость (табл.1.1), хорошие теплозащитные свойства, отличается физической и химической стабильностью [253, 254]. Благодаря этому он используется в качестве керамических элементов и покрытий в аэрокосмической промышленности. Карбид HfC, как и TaC, является перспективным материалом для улучшения механических, антиокислительных и антиабляционных свойств композиционных материалов и покрытий [255].

Покрытия HfC получали методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием смесей галогенидов гафния с углеводородами и водородом. В частности, на кварце и графите осаждение проводили из смеси HfCl₄ : CH₄ : H₂ = 0,6: 1:11 при давлении 5 КПа [256, 257], а также на углеродном волокне из смеси HfCl₄ : H₂ : C₃H₆ = 3 : 100 : 0,4 при 1473К и давлении 6,7 кПа [258]. Установлено, что при снижении доли водорода в реакционной смеси формируется HfC с небольшим избытком углерода, имеющий плотную столбчатую структуру. При введении катализаторов (наночастицы железа или никеля) на графитовых подложках наблюдалось осаждение нанопроволок, структур типа «нанолес» и вискероидов из [259].

HfB₂ – диборид гафния широко используется в высокотемпературных средах благодаря его высокой температуре плавления, высокой твердости, высокому модулю упругости (табл. 1.1) и высокой коррозионной стойкости [260], связанной с его способностью в ходе эксплуатации при экстремальных температурах образовывать барьерные оксидные покрытия. Диборид гафния значительно более стоек к окислению, чем его аналог ZrB₂. Температуры плавления HfB₂ и HfO₂ примерно на 130 градусов выше, чем у ZrB₂ и ZrO₂ соответственно, что делает диборид гафния одним из наиболее перспективных материалов для работы при температурах выше 2100 К [139].

Одним из распространенных методов получения покрытий диборида гафния является низкотемпературное разложение Hf[BH₄]₄ при температурах ≤ 600К [261]. В результате формируются твердые плотные рентгеноаморфные пленки HfB₂ с твердостью 20 ГПа, которые после отжига при 973 К преобразуются в нанокристаллические структуры с твердостью до 40 ГПа. Альтернативный подход основан на использовании смеси HfCl₄-BCl₃-H₂-Ar [262], в которой покрытие HfB₂

получено при температурах выше 1173 К при соотношениях $\text{VCl}_3 / \text{HfCl}_4$ более 1 и $\text{H}_2 / \text{HfCl}_4$ более 12 соответственно. Наиболее плотные и однородные покрытия HfV_2 были получены экспериментально при 1423 К при соотношениях $\text{VCl}_3/\text{HfCl}_4 = 3$ и $\text{H}_2/\text{VCl}_3/\text{HfCl}_4=20:3:1$.

Осаждение рения

Рений обладает уникальным сочетанием свойств: высокой температурой плавления, высоким модулем упругости (табл. 1.1), значительной прочностью при повышенных температурах, хорошей пластичностью и отличной коррозионной стойкостью [263]. Особую ценность рению придает тот факт, что он является единственным тугоплавким металлом, не образующим карбидов. Это позволяет использовать рений в качестве промежуточных слоев на углеродсодержащих подложках, в частности, в камерах сгорания жидкостных ракетных двигателей (как подслоя для иридия) [264].

Покрyтия рения получали методом CVD на молибдене с помощью пиролиза ReCl_5 в реакторе с холодными стенками при атмосферном давлении в интервале температур от 1273 до 1573 К [265] и при 1423 и 1623 К [266]. Аналогичные покрытия на графитовой подложке получали при 1373 и 1523 К [266, 267]. Установлено, что рениевое покрытие проникает в поры графита на глубину около 100 мкм, обеспечивая большую площадь контакта. На молибденовой подложке адгезия покрытия была невысокой из-за образования пустот и трещин в молибдене в результате реакций между ReCl_5 и Mo.

Альтернативным способом получения рениевых покрытий является электрохимическое осаждение, отличающееся высокой эффективностью и относительно низкой себестоимостью. Так, в расплавах хлористых солей $\text{NaCl-KCl-CsCl-K}_2\text{ReCl}_6$ на графитовой подложке при температурах ~ 1123 К было получено рениевое покрытие черного цвета, которое имело высокую скорость осаждения ~ 40 мкм/ч и преимущественную ориентацию роста $\langle 110 \rangle$ [268]. Прочность связи между рением и графитом при комнатной температуре составляла $\sim 10,2$ МПа и значительно повышалась после термообработки при 1473 К в течение 3 ч в вакууме.

1.6. Реагенты для газофазного осаждения и их дозирование

Для реализации CVD-процессов (рис. 1.2, 1.3) используются химические реакции различных типов: термическое разложение (пиролиз), восстановление, окисление, гидролиз, азотирование, диспропорционирование и прямой синтез [1]. В зависимости от назначения покрытия реагенты подразделяются на две основные группы. Для получения металлической составляющей покрытий применяются: 1) металлоорганические соединения; 2) неорганические галогениды металлов; 3) карбонилы; 4) гидриды и некоторые другие соединения. Для формирования неметаллической составляющей используются реагенты, содержащие соответствующий элемент: углеводороды для получения карбидов, аммиак или азот для получения нитридов, BCl_3 или боргидриды для получения боридов, SiCl_4 для силицидов.

К реагентам, используемым для осаждения покрытий, предъявляется комплекс требований:

- 1) стабильность при комнатной температуре;
- 2) невысокая температура испарения и достаточное давление паров;
- 3) достаточная стабильность ниже температур проведения реакции осаждения;
- 4) возможность осаждения покрытий при температурах ниже температуры плавления и фазового превращения подложки;
- 5) низкая токсичность, взрывоопасность и пожаробезопасность;
- 6) экономическая эффективность: недорогой, легкодоступный, с требуемой чистотой.

1.6.1. Проблемы и способы дозирования CVD-реагентов

Для управления составом получаемых покрытий при химическом газофазном осаждении ключевое значение имеет контролируемое задание содержания реагентов в газовом потоке. В замкнутых реакторах скорость переноса реагентов от источника к покрываемой поверхности в диффузионных потоках может описываться уравнениями Стефана–Максвелла [269]. В проточных реакторах с принудительным потоком

процессы переноса паров осуществляются в потоках инертных газов, что позволяет эффективно регулировать концентрацию реагентов в реакционном пространстве.

В зависимости от физического состояния и свойств реагента дозирование в реакционную камеру может осуществляться одним из следующих способов:

- 1) Термическое испарение (сублимация) из барботеров и сублиматоров при постоянной температуре, определяющей давление паров реагента;
- 2) Применение дозаторов, в которых дозы реагента подаются в камеру мгновенного испарения. Таким образом можно подавать и жидкости, и твердые реагенты;
- 3) Прямое дозирование жидких реагентов, впрыскиванием в виде аэрозолей, в том числе и растворов твердых реагентов в инертных растворителях.

Дозирование с использованием камер мгновенного испарения и аэрозольного впрыскивания наиболее часто применяется для жидких металлоорганических реагентов и растворов.

Для осаждения тугоплавких защитных и износостойких покрытий широко используются неорганические галогениды металлов, представляющие собой твердые вещества. Пары таких галогенидов достаточно просто получать в сублиматорах при относительно невысоких фиксированных температурах, не превышающих температуры разложения реагентов.

При термическом испарении для эффективного управления дозированием стремятся к тому, чтобы содержание реагента в газовом потоке было близко к равновесному, то есть соответствовало давлению насыщенных паров при заданной температуре испарения [270].

Для получения насыщенных паров в потоке необходимо обеспечить продолжительный контакт газа с достаточно большой поверхностью испарения, а также высокую скорость испарения. Скорость испарения ω для жидкостей и твердых тел описывается уравнением Герца–Кнудсена [271]:

$$\omega = \alpha(P_s - P_0) / \sqrt{2\pi MkT}, \quad (1.12)$$

где M – молекулярная масса испаряемого вещества, k – газовая постоянная; T – температура испарения, движущая сила испарения – разница давлений: P_s – давление

насыщенного пара испаряемого вещества и P_0 – текущее парциальное давление вещества в газовой фазе, α – коэффициент испарения, связанный с вероятностью возврата в газовую фазу молекул, адсорбированных на поверхности ($0 < \alpha \leq 1$).

В настоящее время теоретические модели для оценки коэффициента испарения α не разработаны. Экспериментально определенные коэффициенты испарения могут значительно различаться для одних и тех же реагентов, поскольку на скорость испарения влияют многочисленные факторы, сложно поддающиеся учету. Коэффициенты испарения многих жидкостей близки к единице, тогда как для твердых тел они, как правило, ниже [271, 272, 273].

При испарении галогенидов часто наблюдается постепенное снижение коэффициента испарения и скорости сублимации вследствие накопления в приповерхностных слоях труднолетучих примесей, существенно затрудняющих диффузию [274]. При нагреве возможны также процессы разложения с избирательным испарением компонентов и спекание, уменьшающее эффективную поверхность испарения.

Например, скорость сублимации ZrF_4 практически не изменяется со временем при температурах ниже 1023 К, однако при более высоких температурах она достигает максимума, после чего резко снижается из-за образования на поверхности слоя несублимируемого остатка (шлака) из низших фторидов [275]. Другой пример – испарение $HfCl_4$, при котором спекание порошка начинается выше 500 К, что приводит к уменьшению свободной поверхности и к снижению скорости сублимации [276]. Для повышения скорости сублимации увеличивают поверхность испарения, используя порошки с меньшим размером частиц и меньшей пористостью, добавляя инертные наполнители и применяя перемешивание реагентов для предотвращения спекания.

После испарения пары реагентов транспортируются в реакционную зону, где происходит осаждение. При доставке реагентов в реактор необходимо контролировать не только их содержание и скорости потоков, но и смешение вблизи подложки [277, 278]. Основными параметрами, влияющими на характер течения газа в CVD-реакторах и, следовательно, на пространственное распределение концентраций реагентов, являются: геометрия реактора, расход и свойства газа, общее давление и распределение температур в реакционном объеме.

Таким образом, точность дозирования реагентов является ключевым фактором, определяющим состав и структуру CVD-покрытий. Однако существующие теоретические подходы к дозированию ограничены отсутствием моделей для расчета коэффициентов испарения. На практике в процессе сублимации реагентов имеют место такие явления, как спекание порошков, накопление труднолетучих примесей и термическое разложение, что приводит к снижению скорости испарения и ее нестабильности во времени. Решение указанных проблем требует разработки методов компенсации дестабилизирующих факторов при сублимации. Кроме того, для получения однородных покрытий заданного состава необходимо также обеспечить контролируемое равномерное смешение реагентов в объеме реактора.

1.6.2. Металлоорганические реагенты и карбонилы

Осаждение покрытий с использованием пиролиза металлоорганических соединений (MOCVD) получило широкое распространение, особенно в технологиях производства материалов для электроники [279 - 282]. Применение металлоорганических прекурсоров позволяет подавать элементы покрытия из одного источника-испарителя, а само испарение проводить при сравнительно низких температурах. Поскольку большинство металлоорганических соединений являются летучими жидкостями, MOCVD относится к низкотемпературным методам получения покрытий с температурами осаждения, как правило, не превышающими 673 К. Возможность испарения реагентов из одного источника без необходимости смешения вблизи подложки, а также относительно невысокие температуры испарения и осаждения позволяют упростить конструкцию CVD-установки.

Вместе с тем метод MOCVD имеет ряд существенных ограничений. Во-первых, состав используемых металлоорганических соединений жестко определяет элементный состав формируемого покрытия, что ограничивает возможности его варьирования. Наличие в составе прекурсора углерода (а также других элементов) может быть полезно при получении соединений, например, карбидов. Однако при осаждении чистых металлов присутствие углерода, водорода, кислорода или азота в металлоорганическом соединении приводит к соосаждению нежелательных примесей.

Контроль содержания таких примесей затруднен, а их наличие способно существенно изменять свойства покрытий. Во-вторых, металлоорганические соединения характеризуются высокой стоимостью как на этапе разработки, так и при изготовлении и хранении. При использовании таких реагентов необходимо учитывать их склонность к полимеризации при хранении, нагревании в процессе испарения и последующем транспорте в реакционную камеру. Полимеризация приводит к образованию нелетучих продуктов, которые не только непригодны в качестве реагентов, но и могут осаждаться в испарителе и газопроводах, вызывая выход оборудования из строя. В-третьих, относительно низкие температуры осаждения, характерные для MOCVD, практически исключают формирование зоны диффузионного взаимодействия между покрытием и подложкой, что, как правило, приводит к невысокой адгезии формируемых покрытий.

Для улучшения адгезии может применяться плазмостимулированная активация реагентов (PECVD - plasma-enhanced CVD или PACVD - plasma-assisted CVD), например, при осаждении карбидов [283, 248]. Использование PECVD позволяет снизить температуру и повысить скорость осаждения, однако не устраняет остальные ограничения MOCVD. Более того, PECVD имеет собственные недостатки: необходимость дорогостоящего оборудования для генерации плазмы и создания вакуума, ограничения по размерам обрабатываемых изделий и невозможность нанесения покрытий на изделия сложной формы с внутренними полостями и отверстиями. Кроме того, сопутствующая процессу ионная бомбардировка способна вызывать эрозию как подложки, так и формируемого покрытия.

Карбонильный метод получения покрытий с помощью разложения карбониллов металлов [284, 285] аналогичен методу MOCVD и используется, обычно, при получении чистых металлов и карбидов. Отличительной особенностью карбонильного метода является практически полное отсутствие примесей в формируемых покрытиях и порошках, что обусловлено чистотой исходных соединений и механизмом их термического разложения. Вместе с тем карбонилы могут быть синтезированы лишь для ограниченного круга металлов (никель, железо, хром, молибден, вольфрам и др.). Подобно металлоорганическим соединениям, карбонилы характеризуются летучестью при относительно низких температурах и невысокими температурами термического разложения. Условия проведения процесса разложения зависят от требуемой формы получаемого продукта. Для формирования пленок и покрытий разложение карбониллов

проводят при повышенных температурах в вакууме. Так, при получении пленок молибдена для контактов интегральных схем процесс ведут при температурах выше 723 К [286, 287]. Для получения металлических порошков разложение осуществляют при более низких температурах (~573 К) и давлении, близком к атмосферному.

В настоящее время карбонильный метод применяется преимущественно для получения металлических и оксидных покрытий, а также порошков некоторых переходных металлов. К числу основных недостатков метода относятся: узкая область применения (ограниченный набор металлов, для которых существуют карбонилы), низкая адгезия формируемых покрытий к подложке, а также высокая токсичность самих реагентов – карбонилы металлов, что требует соблюдения специальных мер безопасности при работе с ними.

1.6.3. Пиролиз и водородное восстановление неорганических соединений

Для защитных, износостойких, коррозионностойких и некоторых других видов покрытий важно обеспечить определённый состав, структуру покрытия и хорошую адгезию. При получении таких покрытий наиболее часто используется термическое разложение неорганических реагентов (преимущественно галогенидов) при температурах выше 673 К. Повышенные температуры способствуют формированию диффузионного слоя на границе с подложкой, обеспечивающего высокую адгезию. Ключевой задачей при разработке таких процессов является подбор температурных условий, обеспечивающих требуемые эксплуатационные характеристики покрытия.

В качестве примера можно привести разработку покрытий на основе карбонитрида титана $Ti(C,N)$ для твердосплавных пластин, ведущуюся с 1990-х годов [288]. Исходная методика получения таких покрытий была основана на разложении реагентов $TiCl_4$, CH_4 и NH_3 при относительно высоких температурах 1173 – 1373 К – так называемый процесс HT CVD (High-Temperature CVD). В дальнейшем на начальных этапах осаждения стали использовать умеренные температуры 1023 – 1173К (MT CVD) или относительно низкие температуры ~ 973К (LT CVD), что позволило существенно улучшить качество покрытий за счет оптимизации их структуры и уменьшения толщины диффузионной зоны, что привело к повышению

адгезии [289 - 292].

Методы CVD, основанные на разложении неорганических соединений, требуют применения достаточно сложного оборудования. Для испарения реагентов при получении многокомпонентных покрытий необходимо несколько независимо управляемых источников-дозаторов. Реактор должен изготавливаться из материалов, устойчивых к высоким температурам и коррозионному воздействию как исходных реагентов, так и продуктов реакций. Относительно высокие температуры, требуемые для разложения галогенидов, ограничивают применение данного подхода для подложек с низкой температурой плавления.

Водородное восстановление галогенидов часто используется для снижения температуры осаждения в качестве альтернативы термическому разложению. Применение водорода в сочетании с пониженным давлением в реакционной камере позволяет снизить температуру процесса на несколько сотен градусов по сравнению с термической диссоциацией. Выделяющаяся в ходе реакции восстановления энергия способствует как формированию покрытия, так и образованию диффузионной зоны, обеспечивающей высокую адгезию. Водород нередко применяется даже в случае легко разлагающихся соединений – для связывания газообразных продуктов, дополнительного снижения температуры осаждения и улучшения адгезии.

При организации процесса водородного восстановления желательно, чтобы восстанавливаемый реагент обладал летучестью при температуре более низкой, чем температура реакции восстановления. Если это условие невыполнимо, реагент испаряют в потоке инертного газа-носителя с последующим смешением с водородом в непосредственной близости от подложки, что позволяет избежать нежелательного восстановления в испарителе.

Недостатки метода связаны прежде всего с пожаро- и взрывоопасностью водорода. Кроме того, в водородсодержащей среде возможно наводороживание и водородное охрупчивание материалов реакционной камеры, покрытия и подложки. Присутствие водорода может приводить к охрупчиванию металлических покрытий (например, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf), для которых характерно гидридное охрупчивание – катастрофическое снижение пластичности вплоть до разрушения даже при малых концентрациях водорода (данный эффект используется в порошковой металлургии для

получения порошков этих металлов). Молибден (Mo) и вольфрам (W) в атмосфере водорода также подвергаются поверхностной эрозии.

Заметное влияние водород оказывает и на механические свойства сталей: при температурах до 600°C наблюдается охрупчивание, а при более высоких температурах развивается высокотемпературная коррозия. Последняя представляет собой необратимый химический процесс взаимодействия водорода с углеродом стали (цементит Fe_3C или твердый раствор) с образованием метана. Метан, накапливаясь в микрополостях и на границах зерен, создает высокое локальное давление, что приводит к образованию трещин и полной потере металлом прочности и пластичности.

Водородная среда негативно влияет и на некоторые керамические материалы. В частности, у нитрида бора снижаются электрические и другие физико-химические характеристики [293]. Диборид гафния (HfB_2) при высоких температурах реагирует с водородом с образованием летучих гидридов бора, что приводит к эрозии.

Материалов, устойчивых к воздействию водорода, немного. Среди металлов рений (Re) и никель (Ni) не образуют стабильных гидридов. Среди тугоплавких соединений карбиды тантала и гафния (TaC , HfC) сохраняют устойчивость к водороду вплоть до температур $\sim 2500^\circ\text{C}$.

Дополнительным негативным фактором является взаимодействие водорода с галогенидами в ходе CVD-процессов, сопровождающееся образованием химически агрессивных галогеноводородов. Это существенно повышает требования к коррозионной стойкости и водородоустойчивости используемых материалов. Даже устойчивые соединения, как TaC и HfC , в этих условиях могут подвергаться коррозии.

1.6.4. Безводородное восстановление галогенидов

Наряду с водородом для восстановления галогенидов могут применяться другие восстановители, в частности активные металлы. Использование более сильных восстановителей, чем водород, позволяет осаждать металлы с достаточно высокой скоростью при более низких температурах.

Термодинамические особенности. Относительная восстановительная способность металлов и водорода характеризуется изменением свободной энергии

Гиббса (ΔG) при образовании соответствующих галогенидов в газообразном состоянии. Активными металлами-восстановителями для паров галогенидов являются металлы первой и второй групп периодической системы [294]. Установлено, что изменение температуры практически не влияет на ΔG образования галогеноводородов, тогда как для большинства газообразных галогенидов металлов ΔG с ростом температуры становится менее отрицательной. То есть, восстановительная способность металлов с повышением температуры снижается, а водород можно смешивать со многими газообразными галогенидами металлов в испарителе: восстановление не происходит, пока температура смеси не достигнет определенного значения, при котором скорость реакции становится достаточно высокой. В отличие от водорода, пары металлических восстановителей необходимо подавать в реактор отдельно от паров восстанавливаемых галогенидов (в потоках газов-носителей), чтобы избежать преждевременного восстановления.

Технологические аспекты. Дозирование металлов-восстановителей, имеющих относительно высокую температуру испарения, требует использования нагреваемого испарителя и обогреваемого канала для подачи паров. При восстановлении галогенидов парами металлов необходимо учитывать относительную летучесть участников реакций. Если галогенид более летуч, чем металл-восстановитель, основным затруднением может стать закупорка газопроводов исходным галогенидом и продуктами реакции. Если же галогенид металла-восстановителя менее летуч, чем сам металл, возможно его соосаждение с формируемым покрытием.

Для предотвращения соосаждения парциальное давление паров металла-восстановителя в реакционной среде необходимо поддерживать ниже давления насыщенного пара его галогенида при температуре осаждения. На практике допустимый предел может быть несколько выше, поскольку полного превращения металла-восстановителя в галогенид обычно не происходит. Даже при отсутствии соосаждения галогенида для некоторых подложек возможно загрязнение покрытия металлом-восстановителем с образованием твердых растворов или интерметаллидов в диффузионных слоях. Степень загрязнения снижается при использовании металла-восстановителя в количестве, не превышающем стехиометрическое, или при проведении процесса при пониженном давлении.

Применение металлов-восстановителей. Парофазное восстановление

галогенидов металлами-восстановителями исследуется уже более 35 лет. Большой интерес представляют щелочные металлы, высокая химическая активность которых позволяет проводить реакции непосредственно в газовой фазе с получением порошковых материалов [294]. Например, восстановление тетрахлорида титана парами натрия при пониженных давлениях использовалось для осаждения тонких пленок титана, нитрида титана (с добавлением азота) и силицидов титана на медных и кремниевых подложках [295]. Активное взаимодействие приводит к саморазогреву паров в газовой фазе и их свечению, что наблюдалось авторами [296, 297] при осаждении порошков нитрида бора.

Было показано [294], что энергия взаимодействия металлов второй группы (Cd, Zn, Mg) с галогенидами в газовой фазе ниже, чем у щелочных металлов, что способствует протеканию реакций восстановления с осаждением покрытий непосредственно на подложке. Летучесть паров металлов-восстановителей убывает в ряду: $K > Na > Cd > Zn > Li > Mg > Al$. Пары Zn, Mg и Al с концентрацией, достаточной для восстановления галогенидов, могут быть получены при температурах выше 773 К. Среди металлов второй группы наиболее высокие давления насыщенных паров при равных температурах имеют Cd и Zn, что делает их наиболее предпочтительными восстановителями. При этом кадмий более летуч: давление его насыщенных паров достигает 1333 Па при 763 К [298].

Важное значение имеет также летучесть образующихся галогенидов металлов-восстановителей. Например, летучесть бромидов возрастает в ряду: $Na < K < Mg < Cd < Li < Zn < Al$. Последние металлы в этом ряду (Mg, Cd, Li, Zn, Al) характеризуются относительно высокой летучестью бромидов, что при температуре 773 К практически исключает их соосаждение с материалом покрытия и позволяет получать более чистые покрытия. Таким образом, кадмий и цинк представляются наиболее перспективными восстановителями для CVD-процессов.

Примеры применения металлов-восстановителей. Восстановление галогенидов и оксидов парами металлов второй группы или алюминием изучалось для оценки возможности промышленного использования при получении порошков и покрытий различных материалов. Наиболее интересны следующие примеры:

1) пары цинка использовались для восстановления хлоридов молибдена [152] и тантала [299];

2) автором исследовались процессы осаждения тантала и карбида тантала с помощью восстановления галогенидов тантала кадмием [170, 300, 301];

3) для восстановления оксидов тантала использовались пары магния [302, 303];

4) восстановление SiCl_4 и SiHCl_3 парами металлов Zn, Al использовалось для получения кремниевых покрытий [304];

5) возможности восстановления SiCl_4 парами цинка были исследованы авторами [305, 306];

6) восстановление различных галогенидов парами субхлорида алюминия AlCl_x рассматривалось в исследовании [307]; в частности, субхлорид алюминия применялся для восстановления SiCl_4 при 1273 К с получением чистого кремния [308].

Авторами указанных в пунктах 1)-6) отмечены существенные энергетические и экономические преимущества восстановления галогенидов парами металлов и субхлорида алюминия по сравнению с традиционными методами.

Для получения тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов и др.) также может быть реализован полностью безводородный процесс с использованием галогенидов, содержащих необходимые неметаллические элементы. В частности, четыреххлористый углерод (CCl_4), тетрабромид кремния (SiBr_4), трихлорид бора (BCl_3) представляют собой летучие жидкости, которые легко диссоциируют при нагревании, пожаробезопасны и позволяют исключить водород из реакционной среды.

Применение кадмия и цинка в качестве металлов-восстановителей, несмотря на явные технологические преимущества низкотемпературного безводородного восстановления, сопряжено с рядом проблем:

1) Токсичность и экологические риски. Кадмий относится к канцерогенам, он и его соединения высокотоксичны (среднесуточная ПДК в воздухе составляет $0,0003 \text{ мг/м}^3$). Воздействие кадмия связывают с развитием онкологических заболеваний, инактивацией белков-супрессоров опухолевого роста и накоплением мутаций в клетках [309]. Поэтому для применения кадмия в CVD-процессах потребуется обязательное использование фильтров и скрубберов для очистки отходящих газов. Цинк является жизненно важным микроэлементом, однако его избыток также может оказывать токсическое действие.

2) Загрязнение покрытий. Даже при соблюдении условий, исключаящих соосаждение галогенидов, цинк и кадмий могут диффундировать в формируемое

покрытие или подложку. Это может привести к образованию нежелательных интерметаллидных соединений или твердых растворов, что может ухудшать адгезию, изменить электрофизические или механические свойства материала.

Таким образом, использование активных металлов (Zn, Cd, Mg, Al) в качестве восстановителей галогенидов позволяет реализовать CVD-процессы при более низких температурах по сравнению с водородным восстановлением. Подобные процессы восстановления требуют отдельной подачи реагентов и учета летучести участников реакций для предотвращения загрязнения покрытий продуктами взаимодействия. Перспективными восстановителями для CVD-процессов являются кадмий и цинк, обладающие высоким давлением паров при умеренных температурах и достаточной летучестью образующихся галогенидов, что минимизирует их соосаждение с покрытием. Вместе с тем безводородное восстановление галогенидов парами металлов на сегодняшний день изучено недостаточно и сопряжено с рядом сложностей практической реализации подачи реагентов, с риском загрязнения покрытий, а также с токсичностью реагентов, что требует специальных мер по очистке отходящих газов.

1.6.5. Галогениды, применяемые для осаждения тугоплавких покрытий

Галогениды, выступающие в качестве реагентов или продуктов CVD-реакций и являющиеся источниками осаждаемых элементов, способные участвовать в процессах газофазного переноса, представлены в таблице 1.2 [310].

Для целей настоящей работы первостепенный интерес представляют реагенты, пригодные для получения тугоплавких покрытий.

Как было показано выше, использование водорода в CVD-процессах может приводить к разрушению структуры и ухудшению защитных свойств как материалов подложек, так и самих тугоплавких покрытий. В связи с этим, для осаждения покрытий целесообразен отказ от водородной технологии и переход к методикам металлотермического восстановления галогенидов, позволяющих исключить водород из реакционной среды. Для проведения дальнейших исследований выбраны системы на основе переходных металлов Mo, Hf, Ta, Re, а также реагенты для синтеза их боридов, карбидов и силицидов (в таблице 1.2 выделены жирным шрифтом).

Таблица 1.2 – Галогениды, участвующие в процессах CVD переноса в газовой фазе.

А. Галогениды

LiCl	(BeCl ₂) _x	BCl₃	CCl₄
LiBr	(BeBr ₂) _x	BBr₃	CBr₄
NaCl	MgCl ₂	(AlCl ₃) _x	SiCl₄, SiCl₂
NaBr	MgBr ₂	(AlBr ₃) _x	SiBr₄, SiBr₂

Б. Галогениды переходных элементов

ScCl ₃	TiCl ₄ , TiCl ₃	VCl ₄	CrCl ₄ , CrO ₂ Cl ₂	MnCl ₂	FeCl ₃ , Fe ₂ Cl ₆	CoCl ₂	NiCl ₂
ScBr ₃	TiBr ₄	VBr ₄	CrBr ₄	MnBr ₂	FeBr ₃ , Fe ₂ Br ₆	CoBr ₂	NiBr ₂
ScI ₃	TiI ₄ , TiI ₃ ,	VI ₄ ,	CrI ₂ , Cr ₂ I ₄ , CrI ₄	MnI ₂	FeI ₃ , Fe ₂ I ₆ , FeI ₂	CoI ₂	NiI ₂
YCl ₃	ZrCl ₄	NbCl ₅	MoCl₅ MoO₂Cl₂		RuCl ₃ , RuOCl	RhCl ₃	PdCl ₂
YBr ₃	ZrBr ₄	NbBr ₅	MoBr₄		RuBr ₃ , RuOBr		PdBr ₂
YI ₃	ZrI ₄ , ZrI ₃	NbI ₄	MoI₄				
LaCl ₃	HfCl₄	TaCl₅	WCl ₂ , WCl ₅	ReCl₅, ReCl₃	OsCl ₄ , OsO ₂ Cl ₂	IrCl ₄	PtCl ₂
LaBr ₃	HfBr₄	TaBr₅	WBr ₅ , W ₂ Br ₆	ReBr₃			PtBr ₂
LaI ₃	HfI₄	TaI₄	WI ₄	ReI₃, Re₃I₉			

Выбор типа галогенидов. Для снижения коррозионной активности реагентов по отношению к оборудованию целесообразно минимизировать содержание в реакционной смеси активных фторидов и хлоридов (а также образующихся из них фтороводорода и хлороводорода). Альтернативой могут служить соединения брома и йода, характеризующиеся меньшей коррозионной активностью [311, 312].

Анализ физико-химических свойств галогенидов позволяет сделать следующие выводы, обосновывающие выбор:

1) Летучесть галогенидов тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, W, Zr, Hf) закономерно снижается в ряду в ряду фторид > хлорид > бромид > иодид [313]. Вместе с тем для получения паров бромидов требуются относительно невысокие температуры; например, TaBr₅ имеет давление паров ~10 торр при 473 К.

2) Чистота осадка. При использовании металлов-восстановителей важную роль играет летучесть образующихся галогенидов. В отличие от ряда тугоплавких металлов, их летучесть несколько возрастает в ряду фторид > хлорид > бромид > иодид. При низкотемпературном восстановлении хлоридов и фторидов существует риск их соосаждения с покрытием, тогда как для бромидов этот риск существенно ниже. Таким

образом, с точки зрения чистоты осадка выбор бромидов в качестве исходных реагентов предпочтительнее.

3) Термодинамические характеристики. Энтальпия образования бромидов переходных металлов, как правило, меньше, чем соответствующих хлоридов. Например, для TaBr_5 $\Delta H^\circ(298) = -143$ ккал/моль, что меньше, чем у TaCl_5 $\Delta H^\circ(298) = -205$ ккал/моль [167]. Следовательно, применение TaBr_5 вместо TaCl_5 в реакциях восстановления позволяет снизить температуру осаждения.

Иодиды используются преимущественно для получения металлических материалов методом пиролиза [314]. Большинство иодидов имеют небольшие энергии разложения, что снижает температуру осаждения, но не способствует хорошей адгезии покрытий. По этой причине восстановление иодидов металлами-восстановителями, как правило, нецелесообразно. Для предотвращения преждевременного разложения иодидов при испарении в поток газа-носителя часто добавляют пары йода.

Несмотря на преимущества некоторых бромидов в качестве реагентов для CVD, не все они достаточно безопасны, стабильны и доступны. В ряде случаев целесообразно использовать соответствующие хлориды.

На основании оценки летучести, коррозионной активности, термодинамических свойств и доступности для дальнейшей работы выбраны следующие галогениды (в таблице 1.2 выделены жирным шрифтом): MoCl_5 , TaCl_5 , TaBr_5 , HfCl_4 , HfBr_4 , ReCl_5 (для металлических покрытий), а также BCl_3 , CCl_4 и SiBr_4 (для синтеза боридных, карбидных и силицидных фаз).

Галогениды молибдена

В системе Mo-Br (молибден-бром) пентабромид молибдена может существовать лишь как метастабильная фаза, тетрабромид MoBr_4 разлагается выше 413 К, а летучесть низших бромидов MoBr_2 и MoBr_3 существенно меньше, чем у хлорида MoCl_4 [315]. Учитывая изложенное, для процессов осаждения молибдена предпочтительным является использование хлоридов молибдена.

Стабильность хлоридов молибдена при давлении $P = 1$ атм изучена в области температур $T = 273 - 1373$ К и построена фазовая диаграмма системы молибден-хлор (рис. 1.12 [316]). Наиболее удобным для CVD реагентом является пентахлорид молибдена MoCl_5 , который сохраняет стабильность в конденсированной фазе до температуры 456 К. Дальнейшее повышение температуры инициирует фазовые

превращения:

- в интервале 456–550 К MoCl_5 переходит в MoCl_4 ;
- при температурах выше 550 К MoCl_4 разлагается с образованием MoCl_3 ;
- при 923 К трихлорид молибдена диспропорционирует по реакции:



В потоке водорода MoCl_5 частично восстанавливается и превращается в трихлорид MoCl_3 при более низких температурах ~250 К (рис. 1.12).

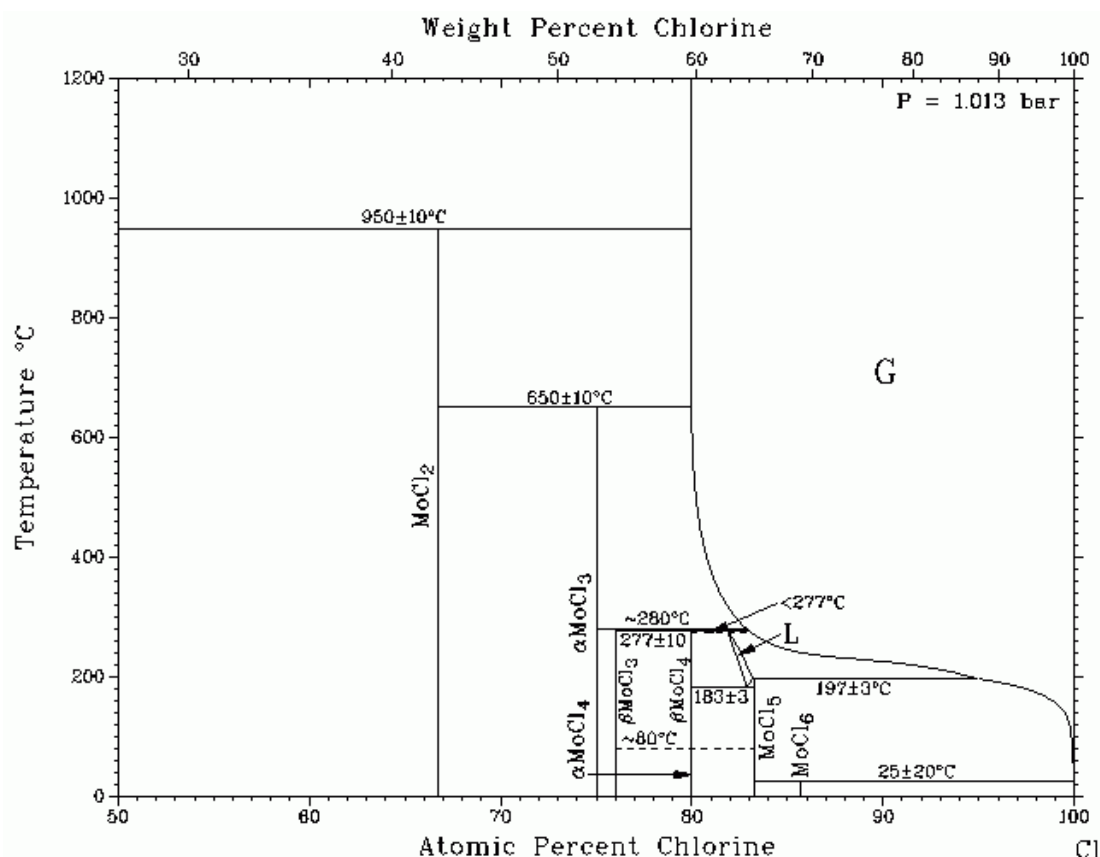


Рис. 1.12 – Фазовая диаграмма системы молибден-хлор [316].

Для организации контролируемой подачи реагента в зону осаждения важным параметром является давление насыщенного пара. Температурная зависимость давления насыщенного пара пентахлорида молибдена (рис. 1.13) описывается уравнением [317]:

$$\lg p(\text{Па}) = 12,748 - 3391/T(\text{К}).$$

Парциальное давление паров MoCl_5 , достаточное для эффективного газофазного транспорта и последующего осаждения молибдена (~10 торр), достигается уже при

относительно невысокой температуре 423 К (150 °С). Это обеспечивает удобство дозирования и позволяет минимизировать нежелательные побочные реакции на стадии испарения.

При испарении и транспортировке MoCl_5 вследствие частичного термического разложения в газовой фазе присутствует значительное количество MoCl_4 [318]. То есть, при образовании покрытий основными реагентами, восстанавливающимися на поверхности подложки, будут хлориды MoCl_3 и MoCl_4 .

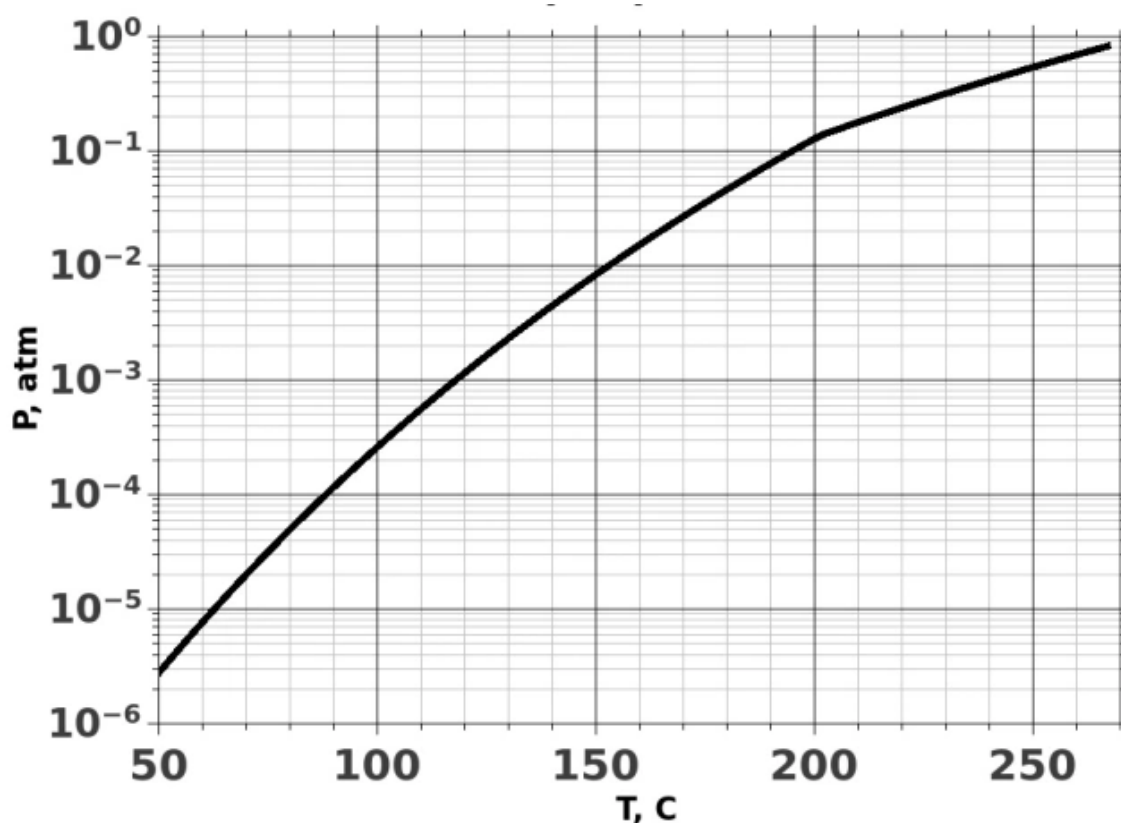


Рис. 1.13 – Давление насыщенного пара MoCl_5 [317].

Галогениды тантала

Пентахлорид TaCl_5 является наиболее распространенным реагентом для CVD тантала. Это относительно стабильное соединение, однако в процессе испарения возможно его частичное разложение с образованием низших хлоридов [319] и наиболее часто используется для получения тантала методом CVD. Температурная зависимость давления насыщенного пара TaCl_5 (рис. 1.14) описывается единым уравнением для твердой и жидкой фаз [320]: $\lg p \text{ (Па)} = 14,55 - 4820/T \text{ (К)}$.

Испарение при температуре ~ 400 К позволяет достичь давления паров ~ 10 торр,

что является достаточным для эффективной транспортировки и последующего осаждения покрытий. При температурах газовой фазы выше ~ 500 К начинается образование низших хлоридов тантала.

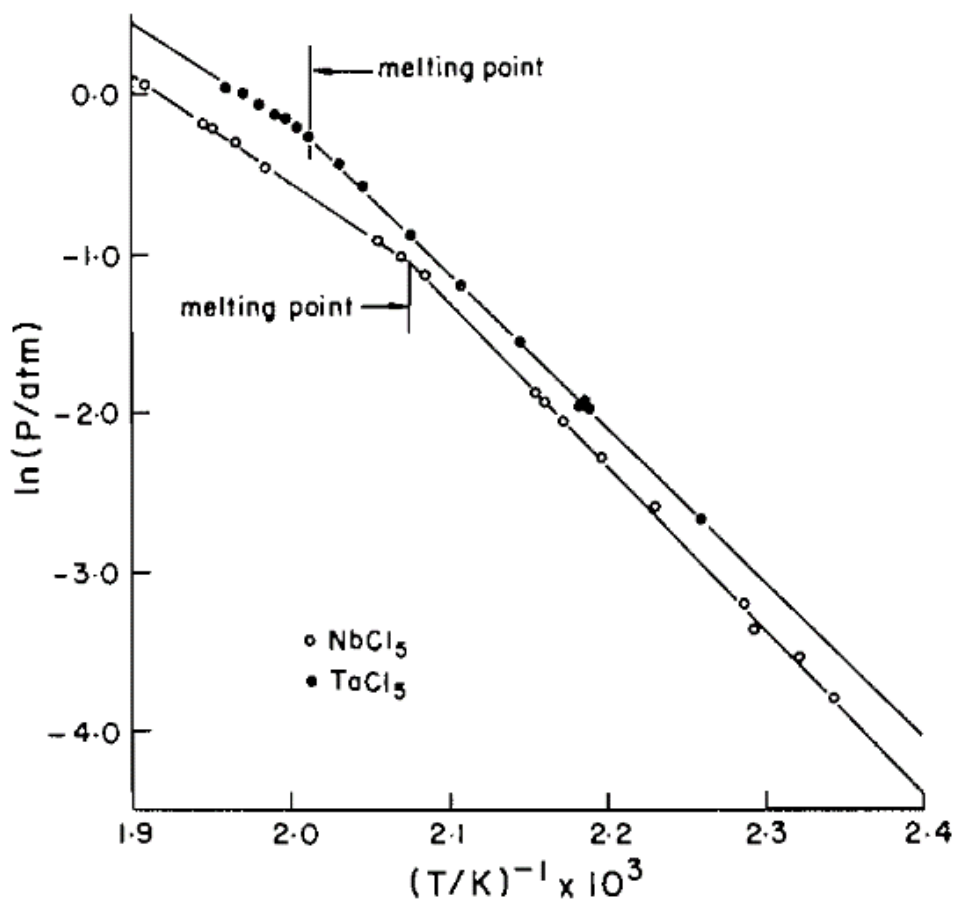


Рис. 1.14 – Давление насыщенного пара TaCl_5 и NbCl_5 [320].

Пентабромид TaBr_5 – относительно устойчив и испаряется без разложения до температуры 600 К [321, 322]. Давление паров TaBr_5 в диапазоне температур, удобном для CVD-процессов, представлено на рисунке 1.15 [323] и описывается следующими аналитическими зависимостями:

$$\lg p \text{ (торр)} = 12.42 - 5630 / T \text{ (} T=200\text{-}280\text{К)} \text{ и } \lg p \text{ (торр)} = 8.11 - 3260 / T \text{ (} T=280\text{-}348.8\text{К)}$$

Сравнение давлений паров фторида, хлорида и бромид тантала (рис.1.15) показывает, что давление паров у бромид тантала ниже, чем у других галогенидов. Причем давление ~ 10 торр, приемлемое для транспортировки и осаждения, достигается уже при ~ 480 К.

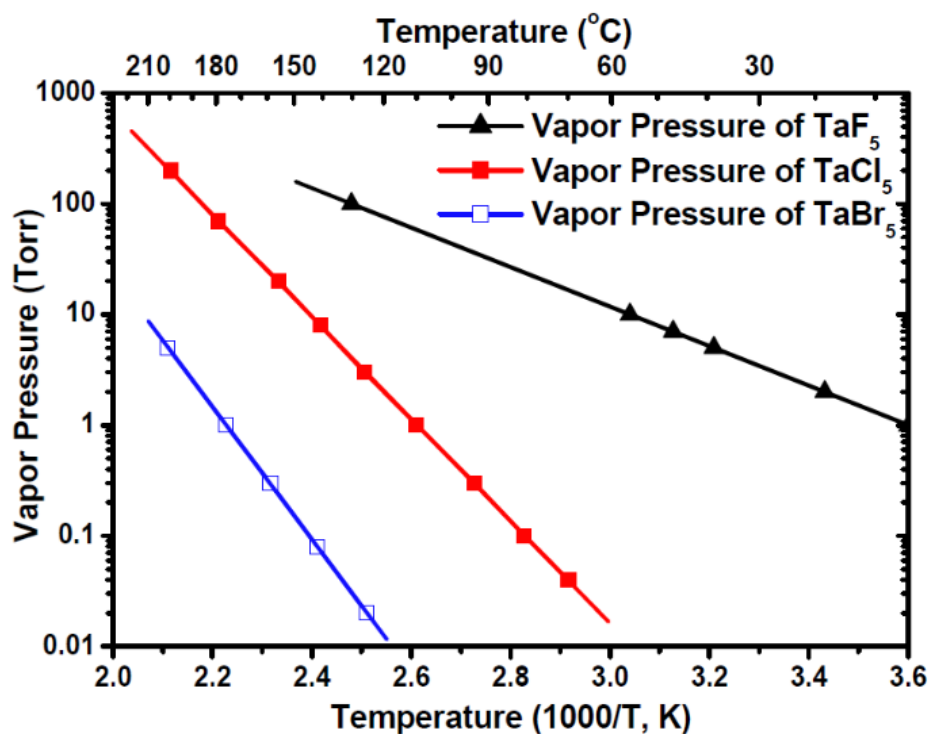


Рис. 1.15 – Сравнение давлений насыщенных паров галогенидов тантала [323].

Галогениды гафния

Тетрахлорид HfCl_4 и тетрабромид HfBr_4 гафния обладают близкими значениями давления насыщенного пара (рис. 1.16, [324]).

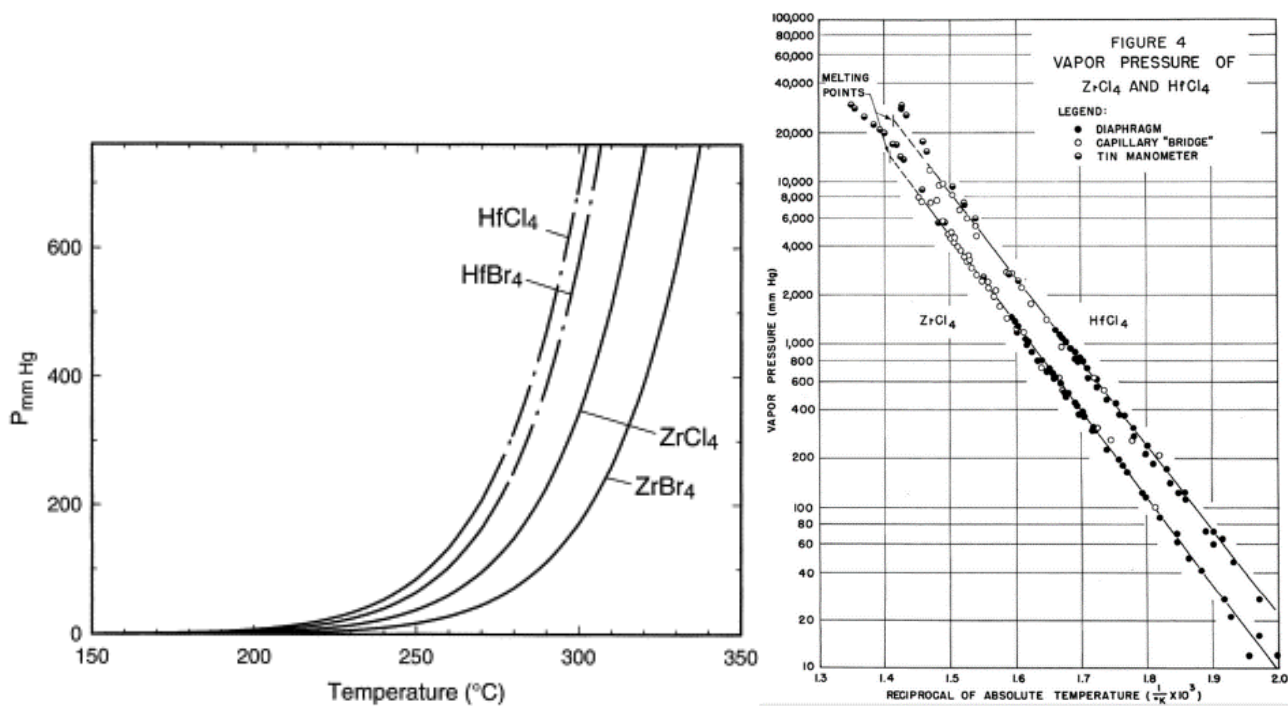
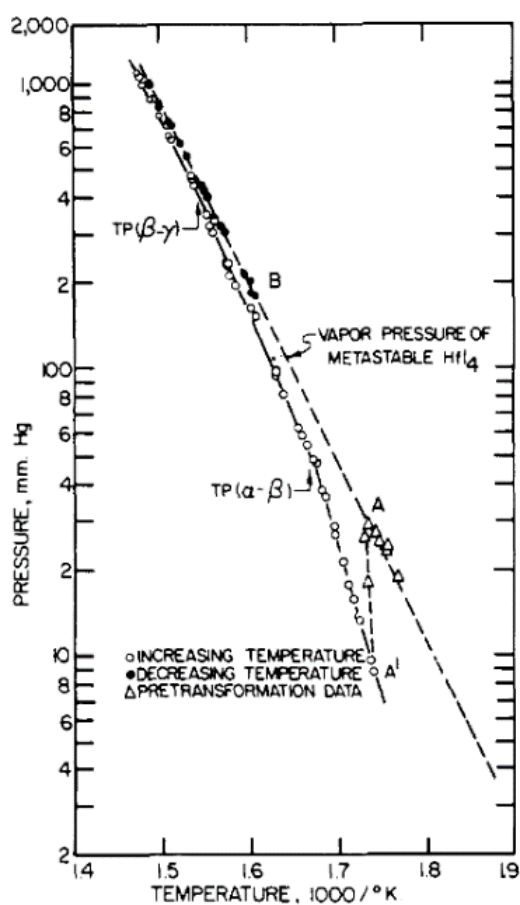


Рис. 1.16 – Давление насыщенных паров тетрахлорида и тетрабромид гафния [324].

Для тетрахлорида гафния установлены следующие аналитические зависимости давления пара от температуры:

- по данным [325] $\lg p \text{ (торр)} = 11,712 - 5197/T$ ($T = 476 - 681 \text{ K}$)
- уточнена авторами [326]: $\lg p \text{ (Pa)} = 13,64 - 5112,27/T$ ($T = 398,4 - 500,3 \text{ K}$).

Тетраиодид гафния HfI_4 существует в нескольких полиморфных модификациях, каждая из которых характеризуется собственной температурной зависимостью давления пара (рис. 1.17, [327]):



Форма	Зависимость от температуры	Диапазон, $T^{\circ}\text{C}$.
Мета-стабильный	$\lg p \text{ (торр)} = 12.235 - 6.214/T$	263-401
α	$\lg p \text{ (торр)} = 19.46 - 10.64/T$	302-324
β	$\lg p \text{ (торр)} = 13.99 - 7.37/T$	325-372
γ	$\lg p \text{ (торр)} = 12.05 - 6,125/T$	373-405

Рис. 1.17 – Давление насыщенных паров α , β , and γ и метастабильной модификаций HfI_4 [327].

Таким образом, достаточное для транспортировки и осаждения давление паров ~ 10 торр может быть получено у HfCl_4 и HfBr_4 при $\sim 500 \text{ K}$, а у HfI_4 при $\sim 550 \text{ K}$.

Галогениды кремния

Галогениды кремния широко используются в CVD-процессах для получения кремниевых покрытий и силицидов различных металлов. Наиболее детально изучены хлориды кремния, для которых установлены температурные зависимости (град, К) давления пара в торр (рис. 1.18, [328, 329, 330]):

$$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \quad P = 5166 - 116,07T + 0,9805T^2 - 0,00367T^3 + 0,00000526T^4$$

$$\begin{aligned} \text{SiHCl}_3 & P = 5870 - 121,77T + 0,9475T^2 - 0,003281T^3 + 0,00000427T^4 \\ \text{SiHCl}_4 & P = 13631,6 - 231,22T + 1,4827T^2 - 0,00427T^3 + 0,00000467T^4 \\ \text{SiBr}_4 & P = 12514,5 - 167,24T + 0,8444T^2 - 0,00191T^3 + 0,00000164T^4 \end{aligned}$$

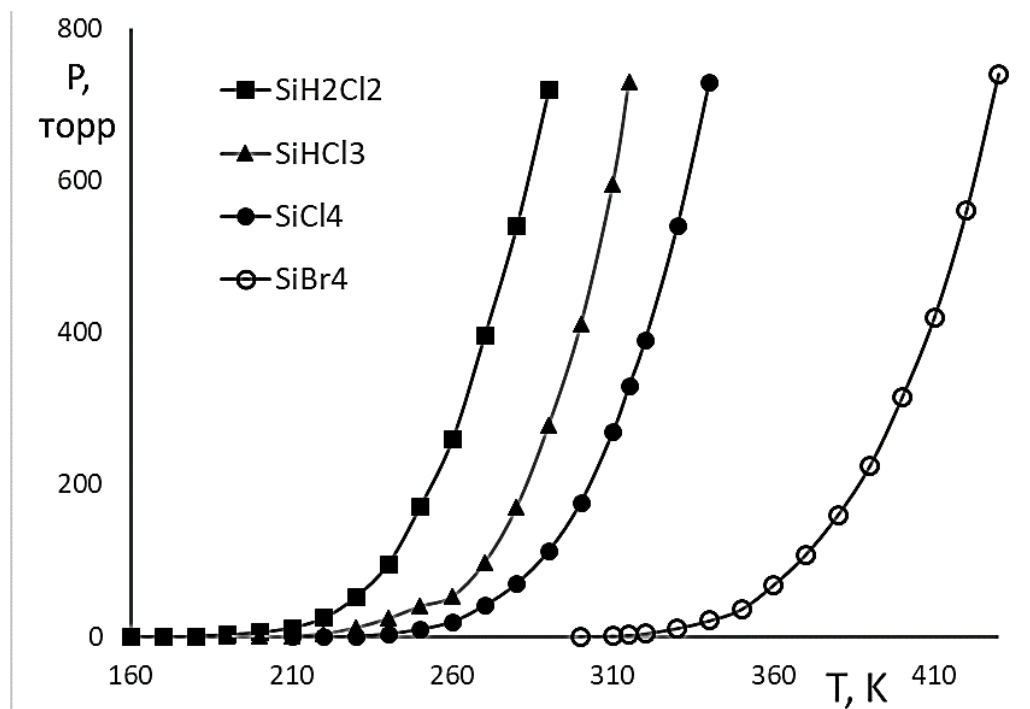


Рис. 1.18 – Давление насыщенных паров галогенидов кремния (данные [328 - 330]).

Четыреххлористый углерод CCl_4

Тетрахлорметан (четыреххлористый углерод, тетрачлорметан, фреон-10) CCl_4 представляет собой бесцветную негорючую жидкость с температурой кипения 349,8 К (76,7 °С). Как CVD-реагент CCl_4 обладает рядом технологических преимуществ:

- является жидкостью при нормальных условиях, не требует хранения под давлением,
- легко испаряется, обеспечивая стабильную подачу паров,
- относительно инертен и не вызывает коррозии оборудования.

Недостатком является некоторая токсичность, требующая соблюдения мер безопасности. Существует потенциальная опасность образования фосгена при контакте с водой или в присутствии катализаторов, однако в типичных CVD-процессах эти условия, как правило, отсутствуют.

Давление паров CCl_4 изучено и представлено в [331] в табличной форме:

P (торр)	1	10	40	100	400	760	1520
T (°C)	-50,0(s)	-19,6	4,3	23,0	57,8	76,7	102,0

и приведено на рис. 1.19. При температуре 23°C (296 К) давление паров CCl_4 составляет ~100 торр, что позволяет использовать его без дополнительного термостатирования и обеспечивает гибкость при организации подачи в реактор.

Аналитическая зависимость давления пара от температуры (в барах) имеет вид:

$$\log P = 4,02291 - [1221,781 / (T - 45,739)] \quad T - \text{температура в Кельвинах.}$$

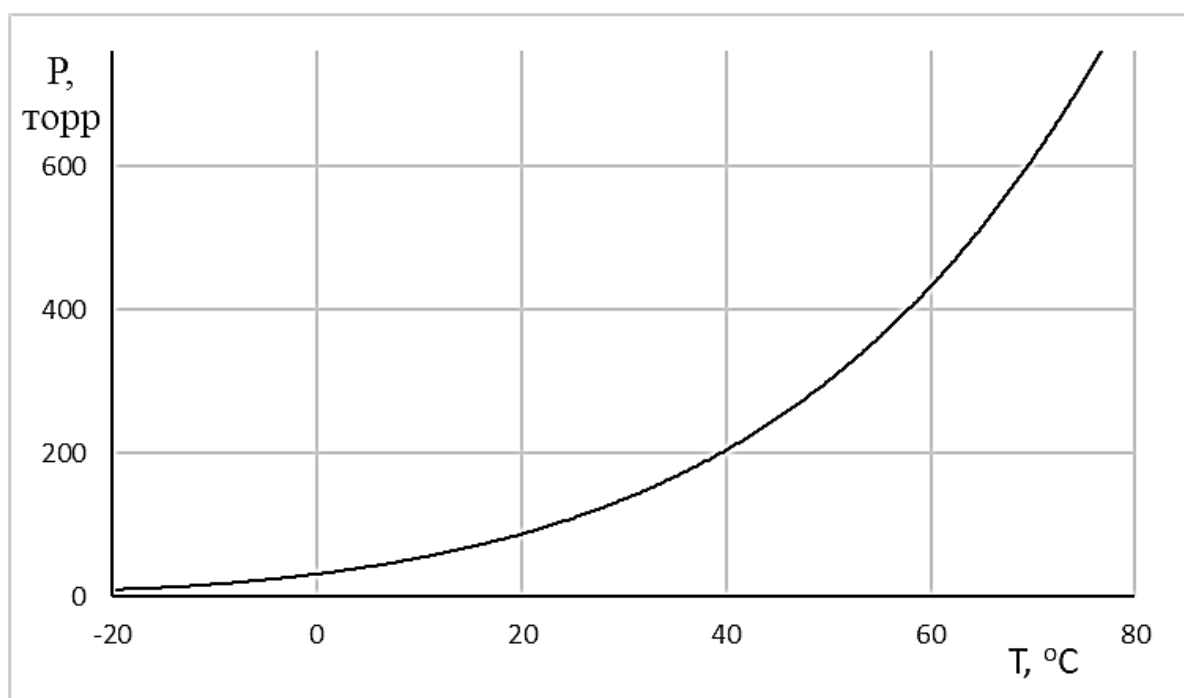


Рис. 1.19 – Давление насыщенных паров CCl_4 , по данным [331].

Трихлорид бора BCl_3

Трихлорид бора при нормальных условиях является газообразным веществом (температура кипения 285 К) и хранится в баллонах под давлением. Температурная зависимость давления пара (рис. 1.20) описывается уравнением [332]:

$$\log P (\text{бар}) = 3,95145 - 973,995 / (T - 38,994) \quad T = 181,7 - 285,9 \text{ К}$$

Дозирование BCl_3 может осуществляться двумя способами:

- 1) испарением из низкотемпературной термостатированной емкости (при -68°C давление паров составляет 10 торр, при $-33,5^\circ\text{C}$ – 100 торр);
- 2) дросселированием газа из баллона с контролем расхода.

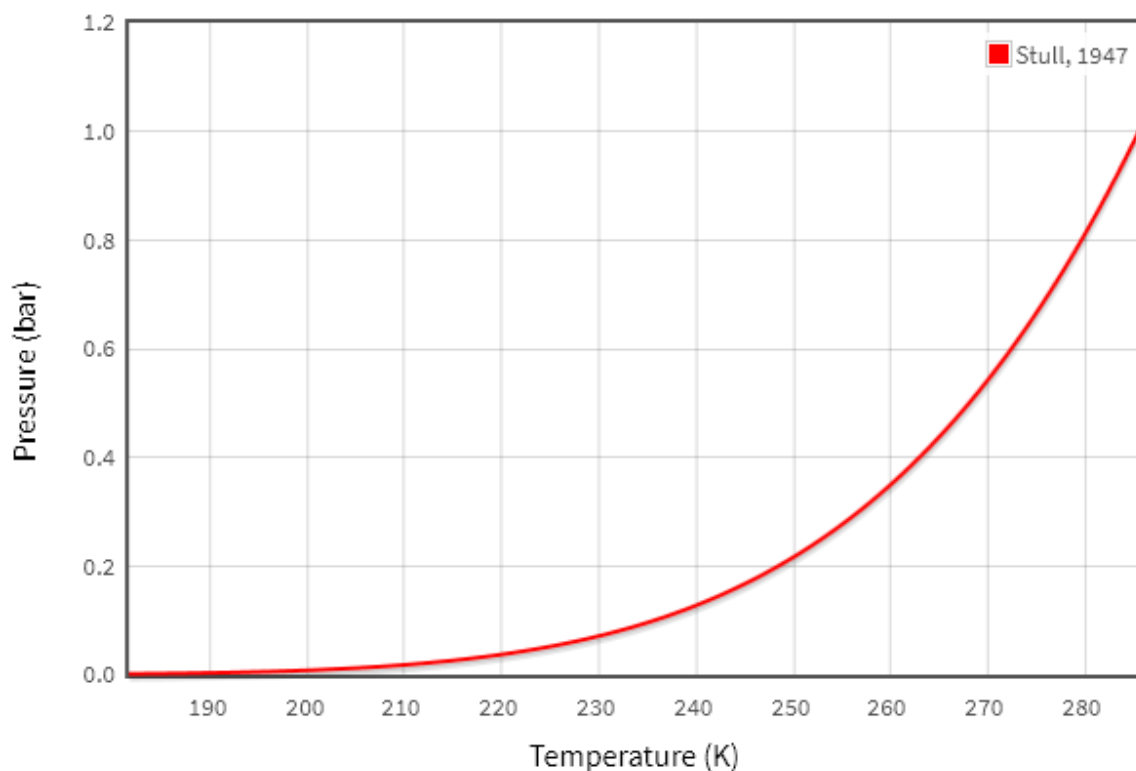
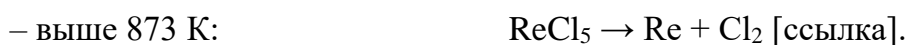


Рис. 1.20 – Давление насыщенных паров BCl_3 [332].

Галогениды рения

Для осаждения покрытий металлического рения методом CVD наиболее часто применяется пентахлорид рения ReCl_5 [265]. Оксихлориды ReOCl_4 , ReO_3Cl в настоящее время практически не используются.

Пентахлорид рения в атмосфере инертного газа подвергается термической диссоциации [333]:



Систематические исследования температурной зависимости давления паров ReCl_5 отсутствуют. Однако на основе технологических данных рекомендуется поддерживать температуру испарения в интервале 400–600 К, что соответствует изменению давления паров от 1 до 197 торр и обеспечивает необходимую для CVD-процесса концентрацию реагента в газовой фазе.

1.7. Оборудование для химического газофазного осаждения

Эффективность и воспроизводимость химического газофазного осаждения зависит от конструктивных особенностей применяемого оборудования [44]. Основные требования к CVD-установкам: дозированная подача паров, герметичность реакционного объёма, прецизионный контроль давления и температуры, эффективная нейтрализация отходящих газов и автоматизация [39]. Конкретное исполнение оборудования адаптируется под тип покрытий и подложек, геометрию изделий и другие технологические факторы.

Для оборудования с термической активацией реакций характерны температуры выше 1000 К, а для осаждения тугоплавких фаз (карбидов, нитридов и боридов) – температуры в интервале 1100–1500 К. Сочетание высоких температур с химически агрессивной средой способствует коррозии элементов конструкции, ограничивая выбор конструкционных материалов [1].

В настоящей работе развивается вариант CVD-процессов, направленный на снижение коррозионной нагрузки на оборудование и оцениваются перспективы адаптации существующих CVD-установок к новому процессу, обосновывается необходимость модификации функциональных блоков, а также формулируются обобщённые требования к разработке нового оборудования.

1.7.1. Состав оборудования для термического CVD

Большинство распространенных CVD-установок строятся по модульному принципу и включают в себя следующие основные подсистемы (рис. 1.21, [39]):

- 1) Система подачи газов и паров реагентов, обеспечивающая подготовку, дозирование и гомогенизацию газообразных прекурсоров и газов-носителей.
- 2) Реакционная камера (реактор), конструкция которой определяется характером протекания CVD-процесса и геометрией подложек.
- 3) Вакуумная система – создание и поддержание требуемого давления в реакторе.
- 4) Система очистки и утилизации отходящих газов, нейтрализующая токсичные продукты реакции перед их сбросом в атмосферу.

- 5) Энергетическая система, обеспечивающая нагрев подложек и газовой фазы.
- 6) Система автоматического контроля и управления параметрами процесса.

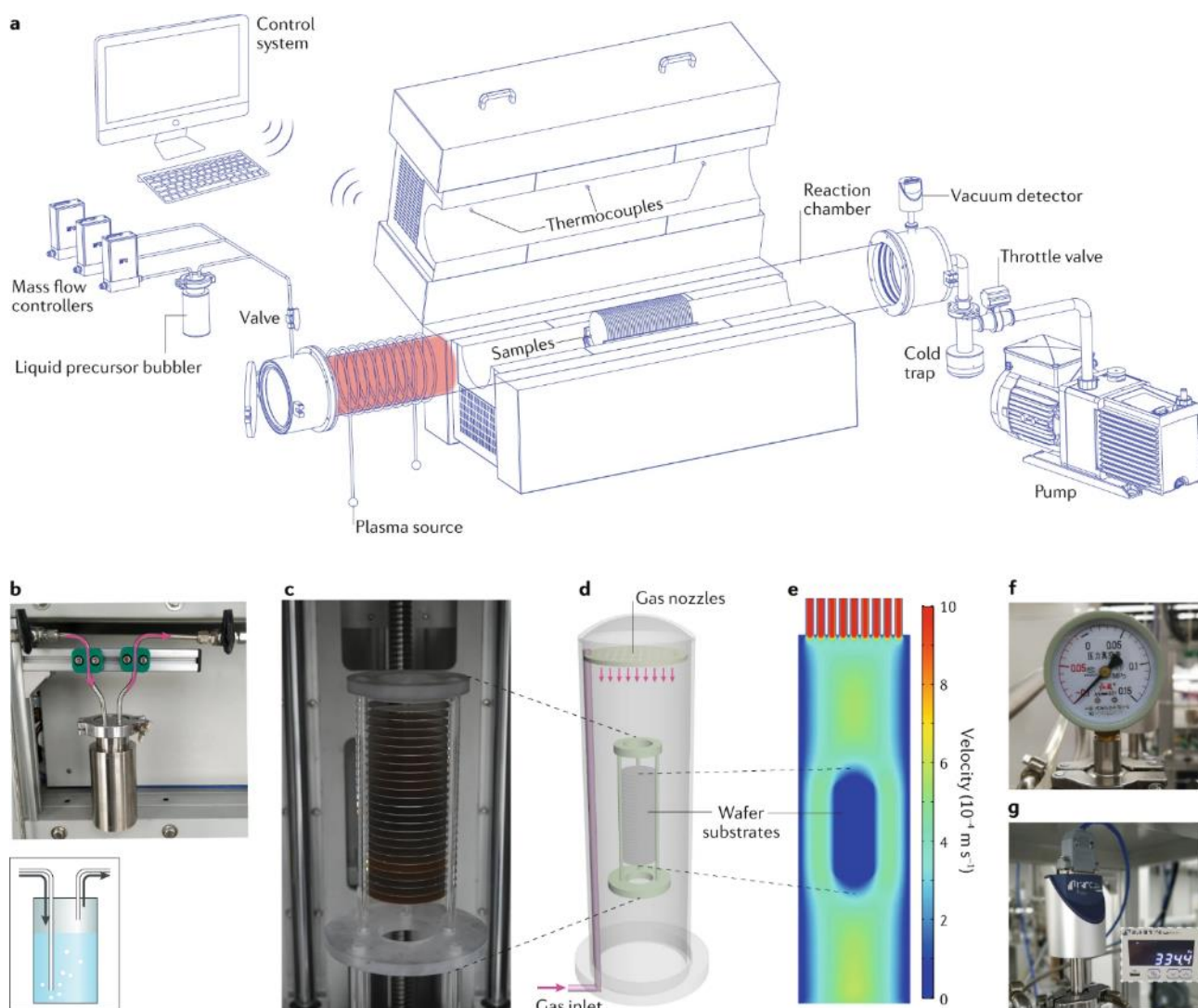


Рис.1.21 – Оборудование для CVD [39]:

- a) общая схема CVD-установки с горизонтальным реактором; b) барботер для жидких реагентов; c) вертикальный реактор на 25 пластин; d) сопла с входами для газа;
- e) карта плотности газового потока; f) манометр Бурдона. g) ёмкостной манометр.

Система подачи газов обеспечивает регулируемую доставку реагентов в зону реакции в потоке газа-носителя. Газообразные реагенты подаются из баллонов высокого давления (давление понижают до рабочего уровня редукторами). Для обеспечения чистоты процесса газовые магистрали и арматура, особенно при работе с галогенидами, изготавливаются из коррозионностойких сталей с электрополированной

поверхностью для минимизации адсорбции примесей. Многоступенчатая очистка газов-носителей (Ar, He, N₂) с использованием селективных фильтров (кислород, влага, углеводороды) позволяет предотвратить внедрение нежелательных примесей в покрытия. Дозирование реагентов осуществляется с помощью специализированных дозаторов, интегрированных в газовые линии. Скорости газовых потоков регулируются контроллерами массового расхода (Mass Flow Controllers).

Реакционная камера является основным элементом CVD-установки, определяющим распределение температурных полей и режимы формирования покрытия. Геометрия реакционной камеры (горизонтальная, вертикальная, планарная, куполообразная) определяет течение газовой смеси, что влияет на толщину диффузионного пограничного слоя и кинетику переноса реагентов к поверхности.

Вакуумная система предназначена для создания и поддержания пониженного давления в реакционном объёме (вакуумные насосы), а также для удаления газообразных продуктов реакции.

Система очистки предназначена для утилизации непрореагировавших реагентов, которые могут быть токсичными, легковоспламеняющимися или оказывать коррозионное воздействие на вакуумное оборудование. В состав могут входить: ловушки для конденсации летучих паров и связывания токсичных компонентов, фильтры, пылеуловители, скрубберы и дожигатели. В хлоридных процессах вакуумные магистрали оснащаются сорбционными ловушками, предотвращающими попадание агрессивных компонентов в насосное оборудование.

Энергетическая система обеспечивает подвод тепловой энергии к подложке, реакционной зоне и дозаторам, а также отвод избыточного тепла от конструктивных элементов. Нагрев реакционного пространства, осуществляется, обычно, с помощью резистивного или индукционного нагрева. Кроме того, резистивные ленточные нагреватели используются для нагрева испарителей-дозаторов и газовых магистралей.

Система автоматического контроля и управления представляет собой программно-аппаратный комплекс для сбора данных с датчиков и управляющих воздействий на исполнительные механизмы (печи, регуляторы расхода газов и т.д.).

Далее рассматриваются принципы работы отдельных функциональных блоков установок, подлежащих адаптации для нового процесса. Это является основой для разработки конструкций нового оборудования и новых методик осаждения.

1.7.2. Системы дозирования реагентов CVD

Одной из наиболее критичных подсистем CVD-оборудования является система дозирования и подачи реагентов. От её точности зависит воспроизводимость состава и структуры осаждаемых покрытий. Способа дозирования (в п. 1.6.1) и конкретный тип дозирующего устройства из [270, 334 - 336] определяется физико-химическими свойствами реагентов (агрегатное состояние, летучесть, термическая стабильность).

Дозирование жидких реагентов обычно осуществляется барботерами (рис. 1.21, b) [337, 338], принцип действия которых основан на пропускании газа-носителя через жидкий реагент или раствор. Барботеры широко используются для дозирования смеси реагентов из одного источника, а также для дозирования твердых реагентов в виде их растворов (в тетрагидрофуране, гексане и др.) [339].

Расход реагента в барботере (Fr , в литр/мин) в условиях, близких к насыщению, можно оценить по инженерной формуле [340]:

$$Fr = Fc Pr / Ps, \quad (1.13)$$

где Fc – расход газа-носителя через барботер, Pr (Па) – давление насыщенных паров реагента при температуре барботера, и обратно пропорционален $Ps = Pt - Pr$, разности между общим давлением – Pt и давлением насыщенного пара реагента – Pr . Из-за низкой точности оценки расхода по инженерной формуле для точного дозирования рекомендуется использовать прямые методы калибровки и контроля содержания реагентов в паровой фазе [341].

Дозирование твердых реагентов обычно реализуется с помощью испарителей (сублиматоров), в которых реагент переводится в газовую фазу при нагревании [342 – 345]. Характерными проблемами сублиматоров, как отмечалось в п.1.6.1, являются: обеспечение стационарной скорости потока испаряемых реагентов являются, деградация химического состава реагентов при нагревании, сокращение площади поверхности порошка по мере его испарения и спекания.

Примером конструктивного решения, обеспечивающего большую площадь поверхности испарения и равномерность температурного поля, является сублиматор тетрахлорида гафния (рис. 1.22) [346]. В этом устройстве газ-носитель поступает по

трубе 23 сверху, проходит по сквозным трубкам 30 вверх через лотки 22, содержащие реагент, и, насыщаясь его парами, выводится через клапан 40 в реакционную зону.

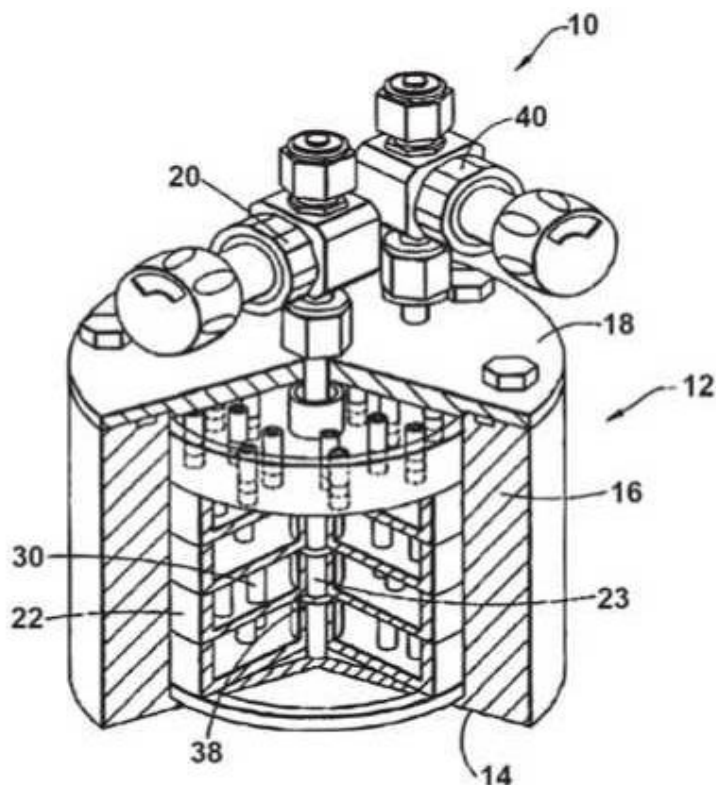


Рис.1.22 – Сублиматор [346] включает в себя: цилиндрический сосуд - 12, вертикально расположенные лотки - 22, сквозные трубки - 30, трубку для ввода газаносителя - 23, впускной - 20 и выпускной -40 клапаны.

В качестве альтернативы традиционным барботерам и сублиматорам разработаны системы, отличающиеся механизмом генерации паровой фазы:

– **Системы мгновенного испарения** (прямого дозирования), в которых концентрация испаряемого реагента задаётся скоростью подачи вещества в нагретый испаритель. Твердые вещества вводятся в зону нагрева шнековыми или вибрационными питателями, а также с помощью постепенного введения стержня из реагентов в испаритель [347, 348]. Жидкие реагенты вводятся микрошприцевыми насосами [349, 350]. Ограничением метода является то, что при быстром нагреве возможно преждевременное разложение реагентов, а для растворов возможно селективное испарение растворителя.

– **Системы импульсного впрыска** [351, 352], основанные на инъекции микроколичеств (мг) раствора реагентов в испаритель через высокоскоростной микроэлектроклапан инертным газом под давлением. Данный метод позволяет

точнее, в сравнении с барботерами и сублиматорами, контролировать концентрации реагентов в газовой фазе, а также осуществлять подачу малых порций реагентов.

– **Аэрозольное дозирование** – прямое введение жидких реагентов и растворов твердых веществ в реакционную камеру в виде аэрозоля [353], производимого ультразвуковым генератором (метод «Pyrosol» [354]) или электростатическим распылителем, минуя стадию предварительного испарения. Метод прост в эксплуатации, а скорости потока аэрозоля не зависят от расхода газа-носителя.

Особенности дозирования паров металлов

Генерация стабильного потока паров металлов-восстановителей, рассмотренных в п.1.6.4, представляет собой сложную задачу, что обусловлено низким давлением насыщенных паров большинства металлов при температурах осаждения. Вследствие этого термическое испарение металлов в реакторах применяется достаточно редко.

Для сильных металлов-восстановителей (Mg, Al) давление паров, достаточное для CVD-осаждения (~10 Па), возможно при нагреве до температур (~800 К для Mg и ~1600 К для Al). Необходимость поддержания столь высоких температур ограничивает возможности выбора конструкционных материалов испарителей и реактора из-за высокого риска коррозии и термической деструкции элементов оснастки.

Более летучие металлы, такие как Zn и Cd, уже при умеренных температурах имеют приемлемое давление паров (~0,6 Па для Zn и ~16,5 Па для Cd при 600 К). Благодаря этому прямое испарение Zn и Cd технически просто реализуется. Основной проблемой при этом является контроль концентрации паров в потоке газа-носителя.

Таким образом, выбор метода дозирования определяется физико-химическими свойствами реагентов. Большинство видов дозаторов имеют проблемы управления концентрацией паров в газе-носителе и риски термической деградации реагентов в зоне нагрева (для растворов риск селективного испарения растворителя).

Для летучих металлов-восстановителей (Zn, Cd) технически просто реализовать дозаторы прямого испарения, а для менее летучих (Mg, Al) требуются более высокие температуры и применение специализированных конструкционных решений.

1.7.3. Реакторы с термической активацией осаждения покрытий

Реактор состоит из реакционной камеры с каналами подвода реагентов и вывода продуктов реакции. В реакционной камере находятся держатель образцов и система нагрева образцов с устройством контроля температуры. Основная функция реактора с термической активацией заключается в нагреве области осаждения. По принципу нагрева реакторы подразделяются на реакторы с горячими стенками и с холодными.

В реакторах с горячими стенками нагрев образцов не прямой – через стенки реакционной камеры. Равномерное температурное поле создается резистивными печами. **Недостатками** такого реактора являются: а) осаждение покрытий на горячих стенках, снижающее эффективность использования реагентов, и б) истощение реакционной смеси по длине реактора, для компенсации чего подложки часто располагают под углом к потоку (рис. 1.24.а).

В промышленных установках равномерность распределения концентраций реагентов достигается использованием нескольких портов ввода газа и использованием устройств принудительного перемешивания газовых потоков.

В реакторах с холодными стенками нагрев подложки осуществляется напрямую (индукционно), а стенки реактора остаются относительно холодными. **Преимущества** таких реакторов в небольшом осаждении продуктов на стенках реактора, в низком расходе реагентов и в более чистых условиях процесса осаждения. **Недостатки** связаны с отсутствием предварительного подогрева газовой смеси, что снижает концентрацию активированных частиц у поверхности подложки и уменьшает скорость осаждения, а также с тепловой конвекцией, приводящей к градиенту концентрации реагентов и неоднородности покрытия.

Конфигурации реакционных камер имеют различную геометрию: горизонтальную [355, 356] (рис. 1.23 а, е), вертикальную [357, 358] (рис. 1.24 b, c, d), куполообразную, бочкообразную и под пластины [359, 44] (рис. 1.23 е).

Для улучшения смешения реагентов и поддержания ламинарности потока используются газораспределительные сопла (рис. 1.21 d, e) [355-357]. Образцы (подложки) размещаются на подложкодержателе из жаростойкого и химически стойкого материала, например, из кварца или графита [356, 360, 361].

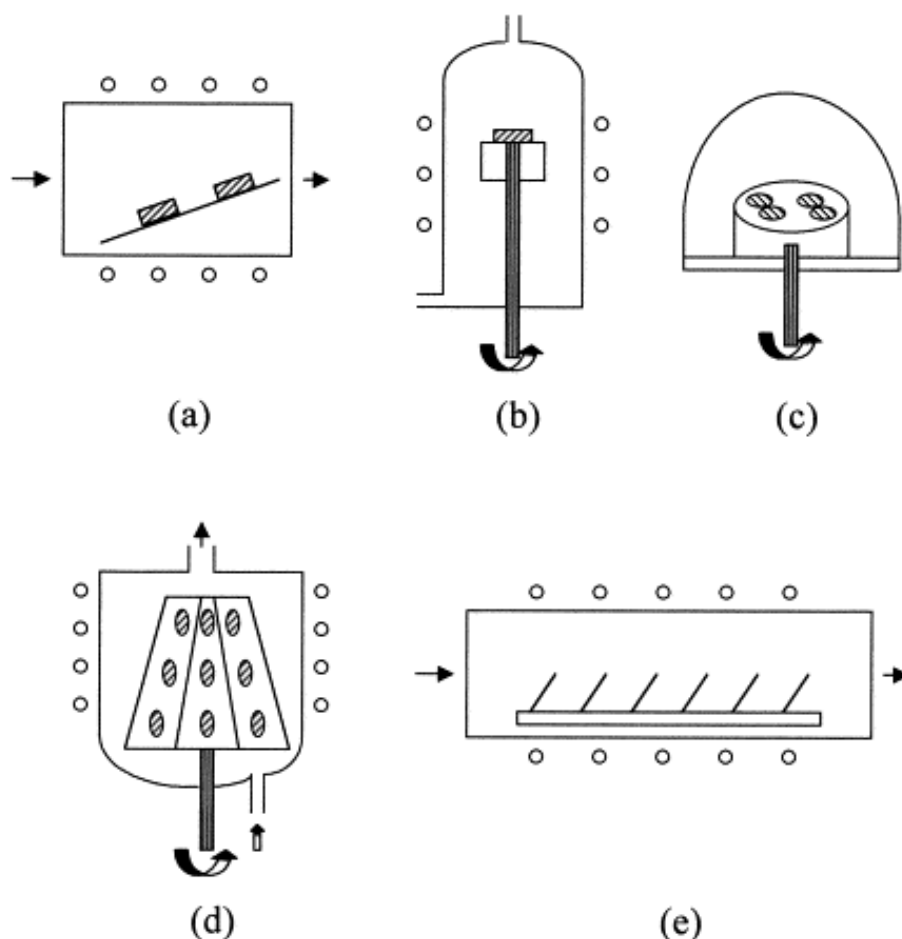


Рис. 1.23 – Конфигурации реакционных камер CVD: (а) горизонтальная; б) вертикальная; (в) купол; (г) бочка; (е) под пластины [355, 356].

1.7.4. Разработка CVD-оборудования в России

Анализ современного состояния приборной базы для CVD в Российской Федерации свидетельствует о значительной зависимости от импорта технологического оборудования. Доминирующее положение на отечественном рынке занимают установки зарубежных производителей, таких как Veneq (Финляндия), ANNEALSYS (Франция), NHV LTD (Великобритания/Индия) и First Nano (подразделение CVD Equipment Corporation, США), а также Vernex (Ionbond — IHI Group, Швейцария). В то время как основной объем экспериментальных и опытно-конструкторских работ в области CVD-технологий сконцентрирован за рубежом, отечественная научная школа преимущественно специализируется на фундаментальных и прикладных исследованиях, не всегда подкрепленных серийным производством оборудования.

Ведущими научными центрами, формирующими теоретическую и экспериментальную базу CVD в России, являются: МГТУ им. Н.Э. Баумана, Институт неорганической химии СО РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ВИАМ, НИИ Точного Машиностроения (АО «НИИТМ»), НИИ молекулярной электроники (АО «НИИМЭ»), Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Спектр проводимых исследований охватывает поиск новых прекурсоров, разработку процессов формирования покрытий, аттестацию получаемых слоев и оптимизацию технологических режимов. Тем не менее, трансфер этих знаний в серийное отечественное оборудование остается ограниченным.

Немногочисленные отечественные разработки серийного CVD-оборудования были ориентированы на нужды микроэлектронной промышленности. В АО «НИИМЭ» и АО «НИИТМ» созданы и введены в эксплуатацию первые отечественные кластерные системы для обработки пластин диаметром 200–300 мм, реализующие процессы плазмохимического осаждения (PECVD) в рамках технологических норм 65 нм. В качестве базовых использовались установки НИИТМ серий «ИЗОПЛАЗ ТМ» и «ИЗОТРОН ТМ» (рис. 1.24), предназначенные для групповой обработки пластин диаметром до 100 мм в диапазоне температур 300–900 °С. Кроме того, исследования в области атомно-слоевого осаждения (ALD) проводились в СПбГТУ совместно с Ботлихским радиозаводом. Данные разработки имеют узкую специализацию, не адаптированы для тугоплавких покрытий и многокомпонентных реакционных смесей.

Исследовательские комплексы

Большинство зарубежных исследовательских и промышленных CVD-комплексов (FirstNano, ANNEALSYS, Vernex и др.) строятся по модульному принципу, обеспечивающему гибкость конфигурации под конкретную научную или технологическую задачу.

Примером такой архитектуры служит установка EasyTube 3000 компании FirstNano (рис. 1.25, техническая документация), позволяющая наносить широкий спектр материалов (нитриды, оксиды, металлы) на подложки размером до 70×50 мм, обеспечивая нагрев реактора до 1200°С и плазменную активацию процесса.

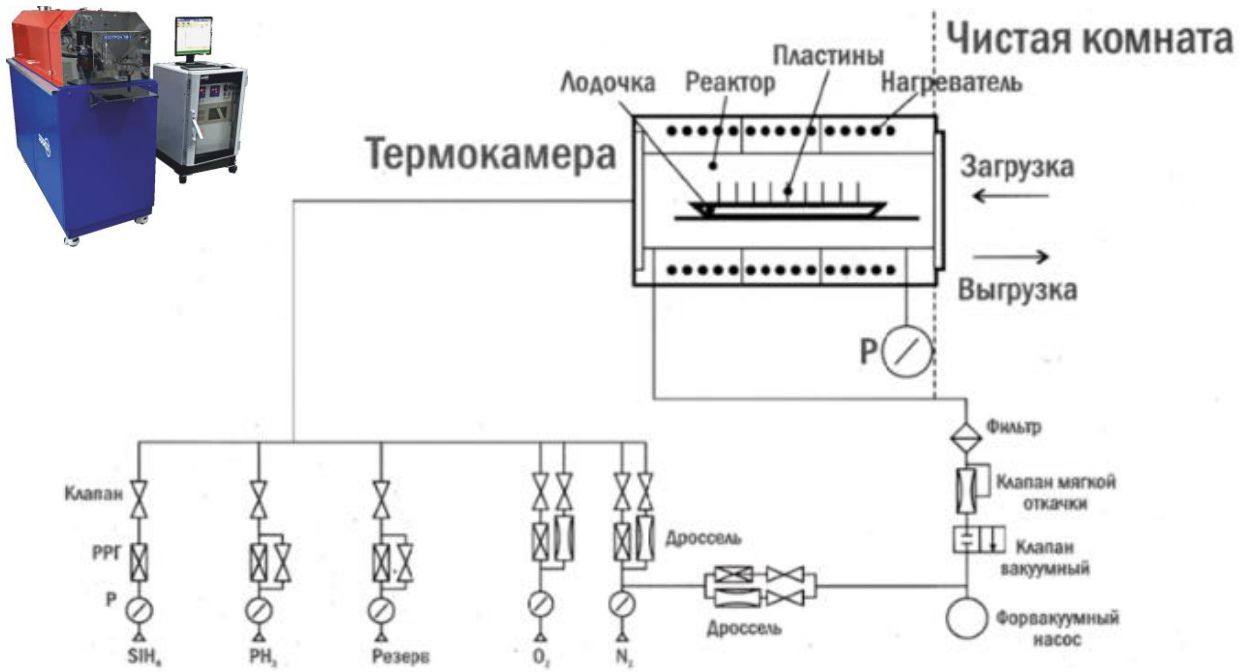
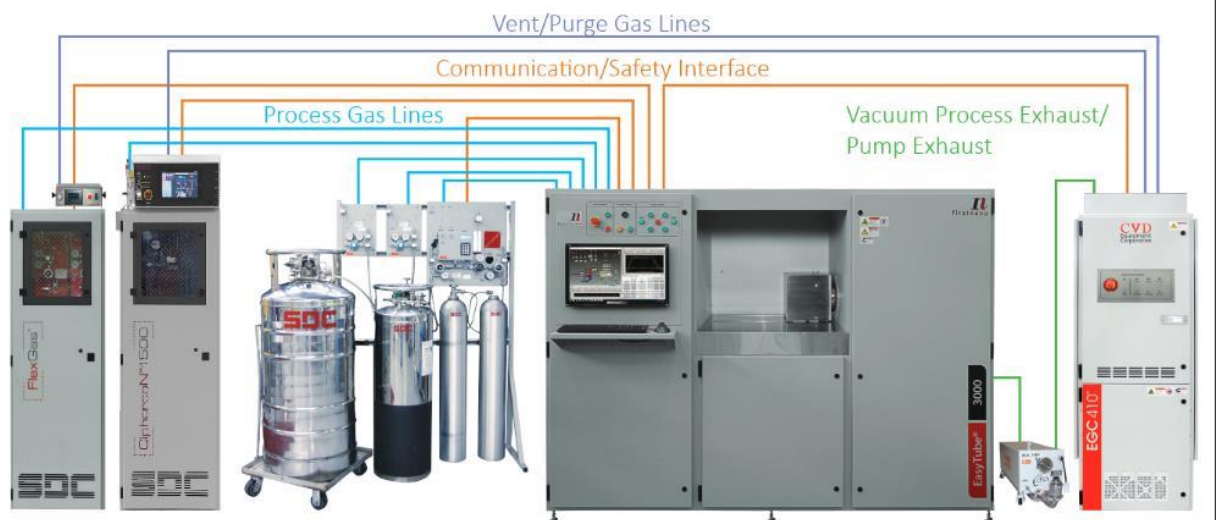


Рис. 1.24 – Схема установки для нанесения покрытий «ИЗОТРОН ТМ» (<https://niitm.ru>).



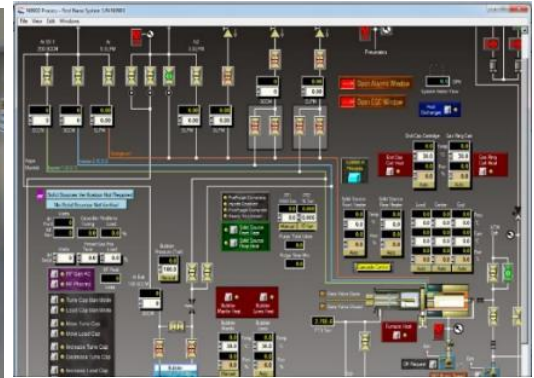
Общий вид установки



барботер



плазменная активация в реакторе



управляющая мнемосхема

Рис. 1.25 – Установка EasyTube 3000 для осаждения покрытий и наноматериалов.

Модульный подход обеспечивает высокую универсальность, однако стоимость одного модуля в среднем составляет около \$30 тыс., что с учетом ограничений на импорт высокотехнологичного оборудования делает данные комплексы труднодоступными для широкого круга российских лабораторий. В установке используются следующие функциональные модули:

- 1) Модуль подготовки газов и реагентов (слева от центрального шкафа) с системой управления расходом газов и блоком барботеров и сублиматоров;
- 2) Модуль утилизации и вакуумирования (справа от центрального шкафа);
- 3) В центральном шкафу находятся модули автоматизированного управления процессом, энергопитания (~ 20 кВт) и реакторный модули.

Конструкция кварцевого реактора адаптирована под планарные образцы и не предполагает возможности нанесения покрытий на детали сложной формы.

Модули и блоки CVD Equipment масштабируются и используются для производства ряда серийных установок для разных типов CVD-процессов.

Промышленное оборудование

Направлением, близким к задачам нанесения защитных тугоплавких слоев, рассматриваемым в настоящей работе, является формирование диффузионных и конденсационных покрытий с использованием газоциркуляционных установок. При участии АО «НПЦ газотурбостроения «Салют» был разработан ряд аппаратов типов УМДП, ДА-2М и УПЛ-1, предназначенных для обработки деталей и лопаток газотурбинных двигателей [362]. Серийное производство оборудования данного класса осуществляет АО «Электромеханика» (г. Ржев), характерным представителем продукции которого является установка УМП-500 (рис. 1.26).

Принцип действия УМП-500 заключается в принудительной циркуляции газовой смеси внутри муфеля с автоматическим выравниванием давления. Давление регулируется по сигналу дифференциального датчика (15) воздействием на натекающий инертного газа (12) и байпас клапана (13), что минимизирует перепад на стенках муфеля и повышает ресурс его работы. Реакционным объемом служит внутреннее пространство муфеля (3), изготовленного из химически стойкого материала. Циркуляция газа обеспечивается вентилятором (19) с частотно-регулируемым приводом, что позволяет варьировать скорость потока в ходе технологического цикла.

Конструктивно установка (рис. 1.26) включает: вакуумную камеру (1) с водоохлаждаемым основанием (5) и боковым механизмом подъема (4); реакторную часть — муфель (3), печь (2) с трехфазным нагревателем и трансформатором (10); вакуумную систему (6) на базе форвакуумного насоса и насоса Рутса; систему циркуляции — вентилятор (19) и испаритель (18); систему водяного охлаждения (11); а также систему управления (7) и силовой шкаф (8). Вентилятор, испаритель и патрубки вакуумной системы размещены в донной части основания; над вентилятором устанавливается технологическая оснастка с обрабатываемыми деталями (садка).

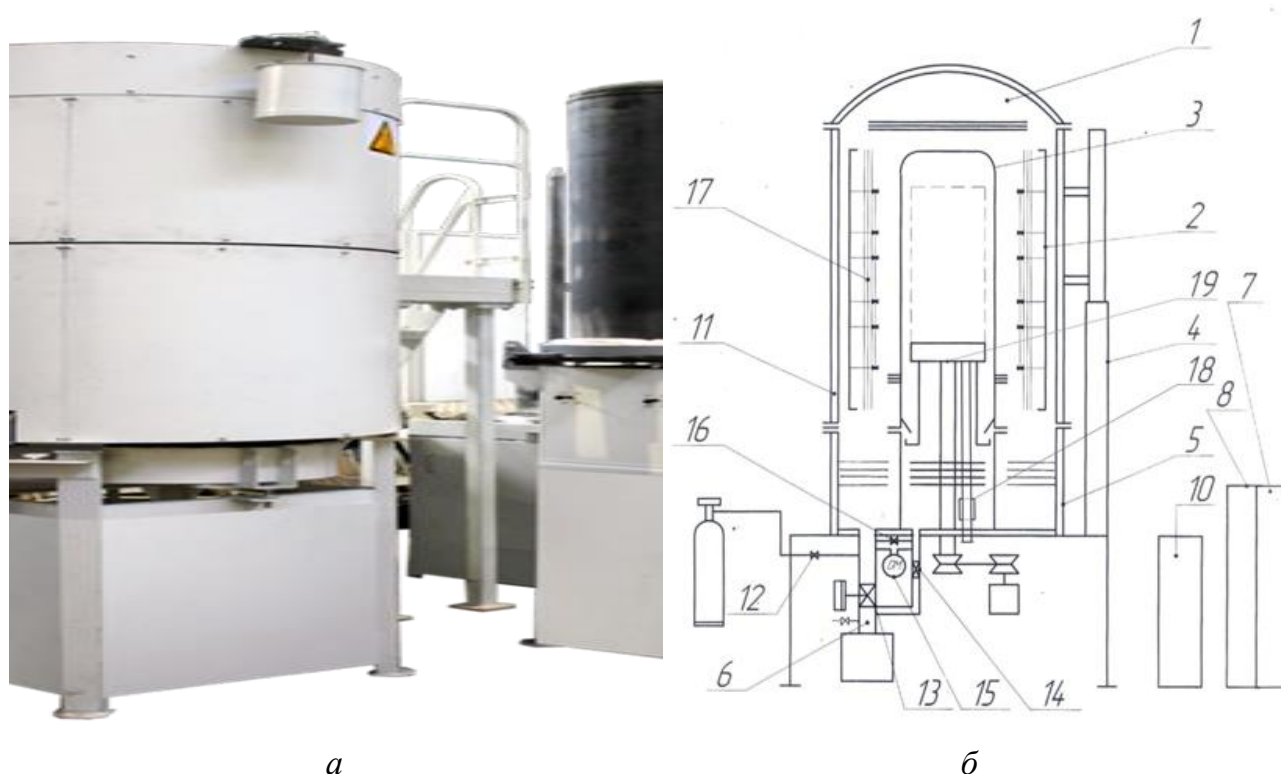


Рис. 1.26 – Установка УМП-500 (<https://www.elmeh.ru/>): а) общий вид, б) общая схема.

Данная технологическая схема обеспечивает высокую производительность и надежность при массовом алитировании и хромировании внешних поверхностей деталей. Однако применительно к задачам настоящей работы она обладает рядом принципиальных ограничений, к числу которых относятся: сложность равномерной обработки внутренних полостей и каналов охлаждения сложнопрофильных деталей (в частности, лопаток ГТД); отсутствие технической возможности прецизионного многокомпонентного легирования (с использованием Si, Y, Hf, Zr, Ta); а также

невозможность локальной маскировки отдельных участков поверхности (например, замковой части лопатки).

Таким образом, проведенный анализ свидетельствует, что в Российской Федерации в настоящее время отсутствуют серийные модульные CVD-установки, допускающие гибкое регулирование состава и концентрации нескольких реагентов непосредственно в реакционной зоне. С учетом выявленных ограничений существующего оборудования и дефицита доступных лабораторных систем, актуальной научно-технической задачей является создание мелкосерийных модульных установок, ориентированных на исследовательские задачи и реализацию широкого спектра CVD-процессов. Разрабатываемое оборудование должно обладать следующими характеристиками:

- 1) Стандартизация и унификация большинства блоков и модулей при сборке из блоков и модулей не менее чем на 70% из российских комплектующих.
- 2) Возможность применения отдельных блоков и модулей не только в CVD оборудовании, но и в смежных лабораторных и производственных процессах.
- 3) Многофункциональность и адаптация для различных методов (MOCVD, LPCVD, ALD, APCVD, Thermal CVD, PECVD) и для разных типов покрытий.
- 4) Многоисточниковое нанесение покрытий, в том числе многослойных и композитных, на изделия сложной формы, имеющие полости и отверстия.
- 5) Управление современным программным обеспечением с визуализацией.

Унификация, стандартизация и переносимость модулей позволят существенно снизить стоимость оборудования, обеспечить его масштабируемость и эффективное использование в производственных CVD-процессах.

1.8. Выводы

1. Актуальность CVD-методов. Технологии химического газофазного осаждения (CVD) являются эффективным инструментом модификации поверхности, позволяющим формировать беспористые, равномерные по толщине покрытия на деталях сложной геометрии, включая внутренние полости и каналы, что обуславливает их широкое применение в промышленности. Это обеспечивает существенную экономию дорогостоящих материалов, что особенно значимо для получения тугоплавких покрытий (Mo, Ta, Re, TaC, HfC, HfB₂), формирование которых иными методами на изделиях со сложной поверхностью затруднено или невозможно.

2. Ограничения традиционных высокотемпературных CVD-процессов.

Традиционные CVD-процессы получения тугоплавких покрытий базируются на водородном восстановлении галогенидов при температурах 1073–1473 К. Данный подход сопряжен с комплексом проблем:

- необратимые структурные изменения для некоторых материалов подложки при высоких температурах;
- водородное охрупчивание тугоплавких металлов и водородная коррозия сталей;
- термических напряжения, связанные с различием термического расширения покрытия и подложки, приводящие к растрескиванию или отслоению при охлаждении;
- жесткие требования к коррозионной стойкости конструкционных материалов, связанные с образованием галогеноводородов.

В качестве перспективной альтернативы, позволяющей снизить температуру процесса осаждения и повысить его безопасность, рассмотрены возможности безводородного восстановления галогенидов парами активных металлов, что и определило формулировку цели диссертационной работы.

3. Технологические барьеры безводородных методов осаждения покрытий.

В качестве перспективной альтернативы традиционным CVD-процессам рассмотрены процессы восстановления галогенидов парами активных металлов. Практическая реализация данного подхода сдерживается комплексом технологических и аппаратурных проблем. Основным барьером является отсутствие надёжных методик

и систем дозирования и доставки в реактор паров металлов-восстановителей. К сопутствующим барьерам относятся: проблемы предотвращения преждевременного взаимодействия реагентов при их подаче в реактор, химическая стойкость конструкционных материалов к воздействию новых используемых реагентов, проблемы улавливания и нейтрализации паров токсичных реагентов и их галогенидов.

Сложность преодоления указанных барьеров в России усугубляется отсутствием производства исследовательского оборудования для CVD-процессов. Анализ мировых трендов в области создания CVD-установок показывает актуальность применения модульного принципа их построения. Стандартизация и унификация узлов (систем газоснабжения, реакторных блоков, газовых трактов и систем утилизации) позволяют снизить стоимость разработки и упростить масштабирование технологий.

В связи с этим в рамках диссертационной работы проводились разработки CVD-установки, включающей системы дозирования, реакторный блок, систему утилизации отходов, для обеспечения исследований процессов осаждения покрытий с использованием паров металлов-восстановителей.

Внедрение безводородных методов осаждения покрытий сдерживается не только отсутствием специализированного оборудования, но и недостаточной изученностью самих процессов – отсутствием теоретических и экспериментальных исследований.

4. Термодинамическое моделирование является надёжным инструментом прогнозирования равновесных составов фаз, возможных условий осаждения и оптимизации параметров CVD-процессов. Применение термодинамических методов при анализе процессов газофазного осаждения в многокомпонентных гетерогенных системах обеспечено эффективными алгоритмами и специализированными программными средствами. При проведении термодинамического анализа выявляется ряд проблем, определяющих перспективы совершенствования методологии:

– набор термодинамических данных для моделирования определенных систем зачастую является неполным: в базах данных отсутствуют сведения о соединениях, а имеющиеся данные могут содержать случайные и методические погрешности, что требует критической оценки и, при необходимости, расчётного определения недостающих величин;

- стандартные равновесные модели не предназначены для прогнозирования изменения состава фаз по глубине покрытий при формировании градиентных структур, что требует разработки методики послойного анализа состава;
- равновесный термодинамический подход не в полной мере описывает реальную картину образования фаз, особенно при понижении температуры, где имеются кинетические затруднения; для учёта неравновесности протекающих процессов необходимо применение методов локального и условного (частичного) равновесия.

Возможности термодинамического моделирования используются в работе для разработки методик обеспечения полноты и достоверности термодинамических данных, разработки методики термодинамического анализа состава слоёв в покрытиях, термодинамической оценки возможности и определения оптимальных условий реализации конкретных процессов осаждения.

5. Особенности формирования CVD-покрытий. Свойства CVD-покрытий определяются сочетанием температуры осаждения, концентрации реагентов и гидродинамики потоков газов-носителей. Для получения плотных слоев необходимо обеспечить протекание реакций на поверхности подложки и подавление объемной нуклеации. Формирование покрытия представляет собой сложный процесс роста новых фаз с одновременным протеканием твердофазных диффузионных процессов на границе раздела «покрытие–подложка». Возникающие в покрытиях напряжения определяются условиями осаждения, различием параметров кристаллических решёток и коэффициентов термического расширения материалов покрытия и подложки.

Следует отметить, что закономерности осаждения покрытий с применением металлов-восстановителей систематически не изучались, а имеющиеся в литературе данные относятся преимущественно к традиционным водородным методам осаждения. В связи с этим в диссертационной работе проводятся экспериментальные исследования процессов осаждения покрытий в системах «галогенид металла – металл-восстановитель».

Глава. 2. Термодинамическое моделирование осаждения покрытий

2.1. Методика термодинамического моделирования осаждения покрытий

2.1.1. Термодинамическая модель осаждения CVD покрытий

Термодинамическое моделирование (ТДМ) процессов химического газофазного осаждения проводилось с целью прогнозирования состава формируемых покрытий и оптимизации условий их получения, что позволяет сократить сроки и снизить стоимость экспериментальных исследований.

При построении модели были приняты следующие допущения, соответствующие условиям работы проточных реакторов непрерывного действия:

- течение газовой фазы ламинарное, подача реагентов в реакционную зону ведется непрерывно, продукты реакции непрерывно удаляются, скорость подвода компонентов к подложке уравнивается скоростью их удаления (с учетом осаждения);
- реагенты могут подаваться как из одного источника, так и по отдельным каналам с последующим смешением перед реакционной зоной;
- нагрев реагентов до температуры осаждения осуществляется либо за счет теплопередачи в реакторе с горячими стенками, либо прямым нагревом подложки (индуктором или излучением) в реакторе с холодными стенками;
- реактор работает в стационарном режиме: концентрации реагентов и продуктов, скорости их подвода и отвода постоянны во времени, а показатели потока на выходе не зависят от времени;
- общее давление в реакционной камере, определяемое суммой парциальных давлений всех компонентов (реагирующих и инертных), поддерживается постоянным на протяжении всего процесса.

Таким образом, термодинамическая система локализована в приповерхностной области подложки, где обеспечиваются постоянные температура и давление, а также стационарный режим течения реагентов. В такой системе устанавливается локальное термодинамическое равновесие (ЛТР), предполагающее наличие внешних (тепловое и

энергетическое) и внутренних (фазовое и химическое) равновесий. Равновесные параметры, химический и фазовый составы системы определяются из условия максимума энтропии.

При проведении термодинамического моделирования осаждения покрытий основными характеристиками исследуемых систем являются (см. п. 1.4.5):

- температура осаждения T и общее давление P в реакторе;
- элементный состав системы (загрузка реагентов);
- перечень компонентов системы, которые могут образоваться в газовой фазе и в конденсированном состоянии в виде индивидуальных веществ и в виде компонентов растворов;
- информация о термодинамических свойствах веществ, образующих систему;
- по необходимости: физико-химические модели твердых растворов;
- по необходимости: учет условий частичного равновесия (ЧР) с исключением компонентов или замораживанием их концентраций, как было описано в п. 1.4.2.

2.1.2. Математическая модель для расчёта равновесного состава

Математическая модель, отражающая свойства рассмотренной выше термодинамической модели, имеет следующие характеристики [97, 98, 363]:

- термодинамические системы являются закрытыми и изолированными, их границы непроницаемы для обмена веществом, теплом и работой с окружающей средой;
- системы находятся в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);
- системы являются гетерогенными и состоят из нескольких однородных частей (фаз), отделенных видимыми границами;
- задача расчёта равновесного состава заключается в поиске координат условного максимума энтропии в соответствии со вторым законом термодинамики.

Экстремум энтропии определяется в координатах количества (числа молей или концентрации) индивидуальных веществ M , температуры T и давления P для полной энтропии системы:

$$S = \sum_{i=1}^K [S_i^0 - R_0 \ln(R_0 T M_i / V)] M_i + \sum_{r=1}^R S_r^0 M_r + \sum_N \sum_{m=1}^{N_m} [S_m^0 - R_0 \ln(M_m / M_{N_m})] M_m \quad (2.1),$$

где $M_i, M_r, M_m, S_i^0, S_r^0, S_m^0$ – число молей и стандартная энтропия (при температуре T и давлении 0,1 МПа) в газовой (i), конденсированной (r) фазах и в растворе (m); K, R – число газообразных, конденсированных компонентов и N – растворов в термодинамической системе; M_{N_m} – количество молей вещества в m -том конденсированном растворе; R_0 – универсальная газовая постоянная.

В выражении (2.1) первое слагаемое описывает энтропию смеси газовой фазы, второе – энтропию конденсированных компонентов, а третье – энтропию растворов (используется модель ассоциированных растворов с нулевой энтальпией смешения).

При достижении химического и фазового равновесия (максимума энтропии) допустимые значения переменных ограничены следующими условиями:

1) Полная внутренняя энергия системы в равновесии постоянна:

$$U - \sum_{i=1}^k U_i M_i - \sum_{r=1}^R U_r M_r - \sum_N \sum_{m=1}^{N_m} U_{N_m} M_{N_m} = 0 \quad (2.2),$$

где U_i, U_r, U_{N_m} – полная внутренняя энергия индивидуальных веществ, отнесенная к одному молю и включающая в себя энтальпию образования

$$U = \int_{T_0}^T C_{Vz} dT + \Delta H_f^0(T_0), \quad \text{где } z = i, r, m \quad (2.3).$$

2) Массы всех химических элементов в системе сохраняются:

$$-b_j + \sum_{i=1}^K \gamma_{ji} M_i + \sum_{r=1}^R \gamma_{jr} M_r + \sum_N \sum_{m=1}^{N_m} \gamma_{jN_m} M_{N_m} = 0 \quad (2.4),$$

где b_j - мольное содержание j -го химического элемента в системе; V_{ji} , V_{jr} , V_{jNm} - числа атомов j -го элемента в газообразных, конденсированных компонентах системы и растворе.

3) Заряды ионов сохраняются

$$\sum_{i=1}^k q_{ei} M_i = 0 \quad (2.5),$$

где q_{ei} - кратность ионизации i -го компонента. Для электронного газа принимается $q_{ei} = -1$.

4) Для смеси идеальных газов действует уравнение состояния идеального газа:

$$PV - R_0 T \sum_{i=1}^k M_i = 0 \quad (2.6)$$

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом перечисленных связей путем использования вспомогательной функции Лагранжа:

$$L = S + \sum_s \lambda_s \varphi_s \quad (2.7),$$

где S - энтропия системы из уравнения (2.1), φ_s - граничные условия уравнений (2.2) - (2.6), s - число условий, λ_s - неопределенные множители Лагранжа.

Для поиска экстремума S функция Лагранжа дифференцируется по каждой независимой переменной, полученные выражения приравниваются к нулю, что даёт систему уравнений, связывающую все переменные. Число переменных на два превышает число уравнений, поэтому для решения системы необходимо задать две переменные - в данном случае температуру T и давление P .

Полученная система уравнений не имеет аналитического решения и решается численно, например, методом последовательных приближений Ньютона, который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов итерационного процесса. В

методе Ньютона нелинейные члены уравнений разлагаются в ряд Тейлора относительно начальных приближений (ограничиваясь членами первого порядка). Получается линейная система уравнений, которая на первом шаге итераций решается с заданными начальными приближениями, а затем решение (набор переменных) первого шага закладывается в качестве начальных приближений на следующем шаге, до тех пор, пока разница между переменными на двух последующих шагах не становится пренебрежимо малой величиной.

2.1.3. Алгоритм и программа для термодинамического моделирования

Описанная выше методика решения системы уравнений термодинамического моделирования положена в основу алгоритма расчёта, реализованного (с некоторыми модификациями) в ряде компьютерных программ. В настоящей работе для проведения расчётов использовался программный комплекс «Астра» [98], разработанный Б. Г. Трусовым в МГТУ им. Баумана.

Для программы «Астра» опубликованы [98]: схема работы алгоритма (рис. 2.1), описание модулей программы и схема их работы и взаимосвязи (рис. 2.2), а также полный текст программы. Программа имеет удобный интерфейс и предоставляет широкие возможности для построения термодинамических моделей исследуемых систем, позволяя:

- задать условия равновесия термодинамической системы любой парой значений из числа следующих шести величин: P (давление), V (удельный объём), T (температура), S (энтропия), I (энтальпия), U (внутренняя энергия);
- провести расчёт равновесного состояния для произвольного элементного состава термодинамической системы;
- определить равновесный фазовый состав системы без указания термодинамически допустимых состояний.
- провести учёт отклонения от «идеальности» за счёт: а) исключения из равновесных компонентов любых индивидуальных веществ; б) фиксации концентрации одного или нескольких веществ.

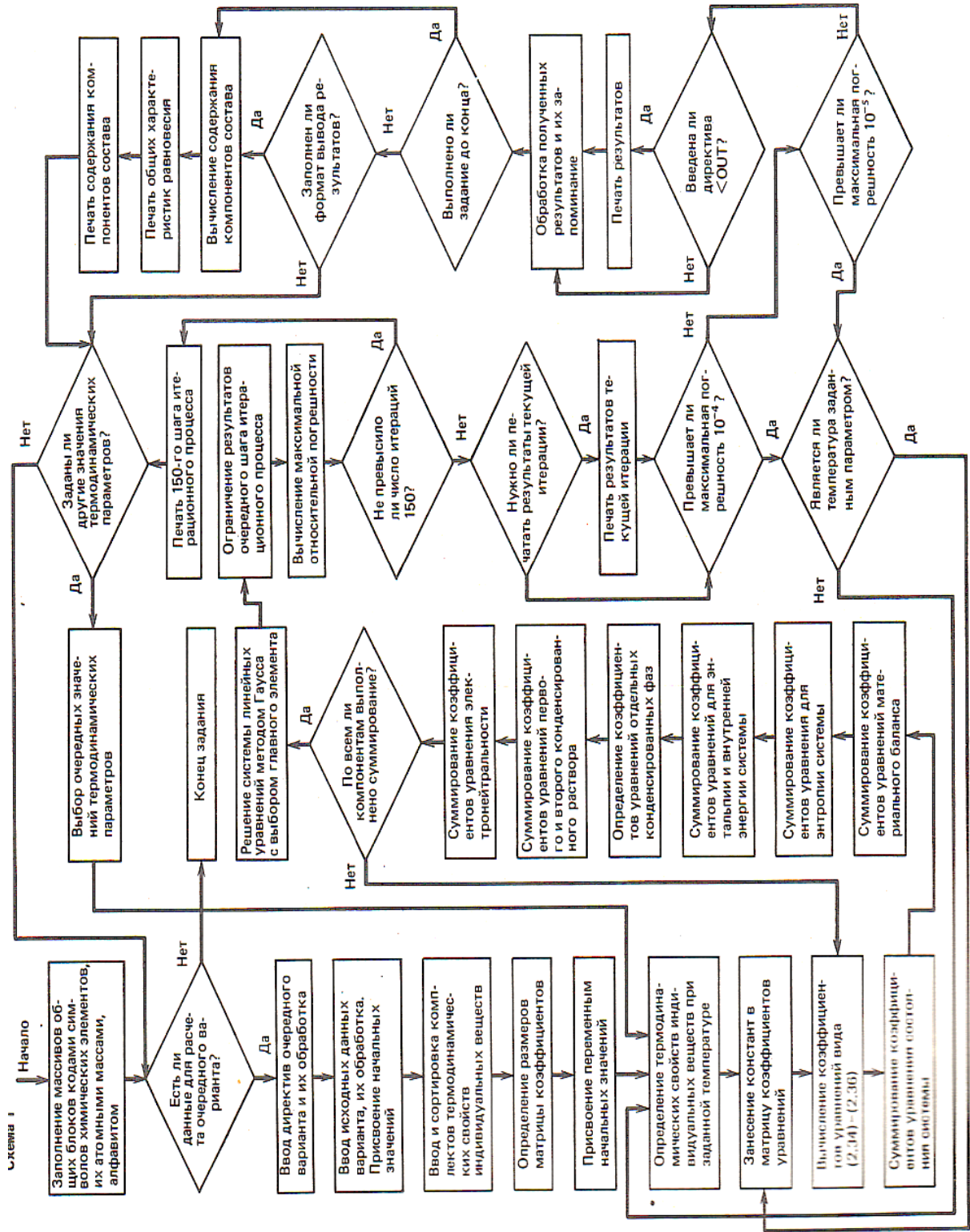


Рис. 2.1 – Схема работы алгоритма программного комплекса «Астра» [98].

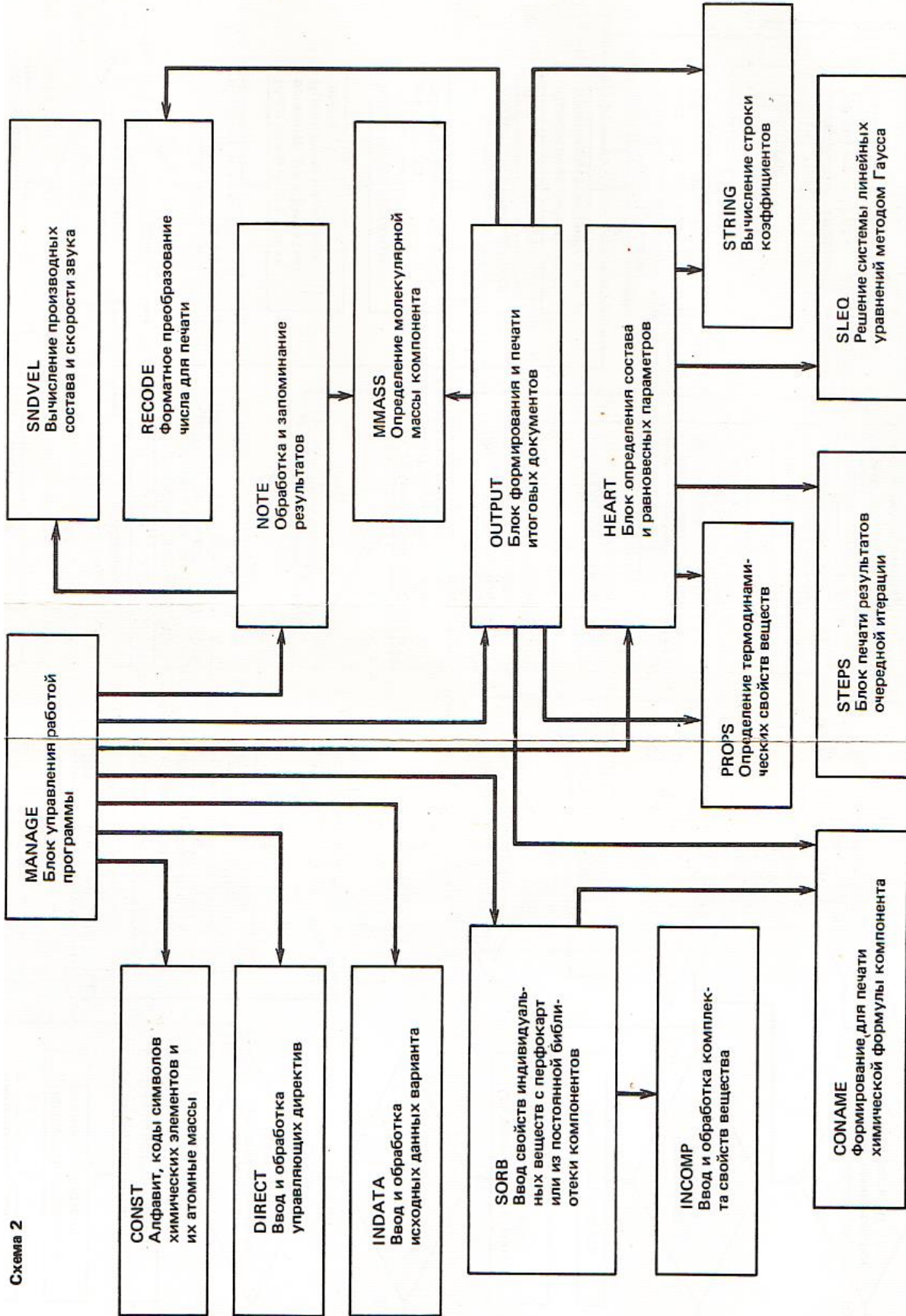


Рис. 2.2 – Схема взаимодействия модулей программного комплекса «Астра» [98].

В состав программного комплекса «Астра» включена база данных термодинамических свойств индивидуальных веществ «ИВТАНТЕРМО», основу которой составляют справочные данные о термодинамических, теплофизических и термохимических свойствах веществ, систематизированные в Институте высоких температур РАН [103, 364], в Национальном бюро стандартов США [104], а также используемые и в других базах данных [116]. База данных сделана открытой для пользователей и допускает расширение и корректировку информации.

Исходная информация для расчёта равновесного состава и параметров состояния в программе «Астра» включает данные трёх типов:

- директивы к конкретному варианту расчёта, которые определяют условия его проведения и служат для настройки программного комплекса;
- собственно исходные данные, задающие элементный состав рассматриваемой термодинамической системы и параметры, определяющие условия её равновесия. К числу исходных данных отнесены также списки индивидуальных веществ, устанавливающие качественный состав конденсированных растворов;
- термодинамические свойства индивидуальных веществ, образующихся в равновесных условиях.

Остальные параметры и константы, необходимые для организации итерационного процесса и вычисления термодинамических функций в равновесных условиях, определяются или формируются непосредственно в программном комплексе. Выбор компонентов равновесного состава и задание для них начальных концентраций производится автоматически из всех возможных вариантов компонентов из базы данных.

2.2. Полнота и достоверность термодинамических данных

2.2.1. Проблематика оценки термодинамических данных

При проведении термодинамического моделирования используется информация о термодинамических свойствах веществ – компонентов, которые могут образоваться в термодинамической системе. В процессе сбора такой информации необходимо

обеспечить максимально полный набор термодинамических данных, то есть для максимального количества компонентов термодинамической системы. Кроме того, важно обеспечить максимальную согласованность и достоверность собираемых данных.

При отсутствии сведений о термодинамических свойствах некоторых компонентов анализируемой термодинамической системы модель термодинамической системы будет неполной, что будет вносить ошибки в расчёт равновесного состава системы. Экспериментальное определение недостающих термодинамических величин сопряжено с методическими и техническими сложностями и, как правило, является дорогостоящим, длительным и трудоемким процессом.

Несогласованность набора термодинамических данных может возникать, например, вследствие различий в результатах измерений, полученных разными методами. В таких случаях требуется локальное согласование данных – выбор тех значений, которые обеспечивают наибольшую точность при решении тестовых задач для данной конкретной системы. При разработке справочников и цифровых баз данных термодинамических свойств актуальной задачей является глобальное согласование всех величин, обеспечивающее их применимость для анализа различных термодинамических систем.

Для решения указанных проблем разработаны различные методы оценки и согласования термодинамических величин [365 – 369]. Строгие теоретически обоснованные методы, как правило, характеризуются невысокой точностью и применимы лишь для ограниченного круга свойств (например, теплоёмкость твёрдых тел, энтропия идеальных газов). Более широкое практическое применение нашли полуэмпирические методы [370 – 374], в частности методы сравнительного расчёта, основанные на корреляционных зависимостях между свойствами, составом и строением веществ.

В методах сравнительного расчёта для набора однопольных соединений, подобных по физико-химическим свойствам, строится корреляционная зависимость:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.8.)$$

одного из свойств соединений – Y от других свойств тех же соединений – x_i

(молекулярной массы, числа атомов определенного типа в соединении и т.д.) может использоваться для оценки неизвестных свойств соединений и согласования свойств группы соединений. Такая зависимость может использоваться как для оценки неизвестных свойств, так и для согласования свойств внутри группы соединений.

Существующие полуэмпирические методы оценки термодинамических свойств имеют ряд ограничений: они не всегда удобны для компьютерной обработки и носят, как правило, узкоспециализированный характер (применимы лишь для ограниченных групп веществ).

В связи с этим автором была разработана методика оценки и частичного согласования термодинамических свойств, удобная для компьютерной обработки и пригодная для различных классов веществ [375]

Апробация методики проводилась для стандартных величин энтропии: S_{298}° , энтальпии образования ΔH_{298}° , теплоёмкости $C_{p,298}^{\circ}$ и температурной зависимости теплоёмкости $C_p(T)$ для конденсированных и газофазных бромидов и иодидов гафния, а также структур, образующихся в свинцовосиликатных стеклах.

Выбор галогенидов гафния обусловлен перспективой их практического применения, в частности для газофазного осаждения металлического гафния, а также его карбидов, боридов и силицидов. Термодинамические свойства фторидов и хлоридов гафния достаточно хорошо изучены [103, 104, 105, 364], тогда как для бромидов и иодидов гафния соответствующие данные практически отсутствуют.

Дополнительно, для апробации методики, использовались свинцово-силикатные стёкла, представляющие собой модельный объект применительно к ассоциированным твёрдым растворам, включающим оксиды кремния (SiO_2) и свинца (PbO , PbO_2), а также стабильные и метастабильные свинцово-кислородные структуры. Термодинамические свойства в системе PbO-SiO_2 оценивались для стабильных соединений [376] и некоторых метастабильных соединений [377].

2.2.2. Методика аппроксимации термодинамических свойств

Обычно зависимость (2.8) представляется в виде полуэмпирической формулы, отражающей известные теоретические связи свойств Y и x ; или их экспериментально

установленные корреляции. Построение такой формулы включает три этапа:

- 1) определение параметров x_i , от которых зависит свойство Y ,
- 2) выбор вида формулы (2.8), и
- 3) оценка постоянных коэффициентов выбранной формулы, например, методом наименьших квадратов.

Для обоснования выбора зависимости (2.8) предположим, что на некотором локальном интервале параметров x_i существует непрерывная и гладкая аналитическая функция $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, которую можно разложить в ряд Тейлора:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = b + \sum_{i=1}^n (c_i x_i + d_i x_i^2 + e_i x_i^3 + \dots) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1(i \neq j)}^n g_{ij} x_i x_j + \rho(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.9)$$

где слагаемое $b = \sum_{i=1}^n b_i(a_i)$ – сумма постоянных членов ряда в точке a_i , второе слагаемое – сумма членов ряда, которые зависят только от одной из переменных x_i с постоянными коэффициентами c_i, d_i, e_i и т.д., в третьем слагаемом учитываются члены ряда, зависящие от двух переменных $x_i x_j$ с соответствующими коэффициентами g_{ij} , все остальные члены ряда объединены в последнем слагаемом – $\rho(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Для практических расчётов корреляционную зависимость (2.9) можно упростить. Например, ограничить разложение первыми тремя степенями по каждой переменной, а «остаток» $\rho(x_1, x_2, \dots, x_n)$ заменить некоторой функцией, в качестве которой приемлемо (как показано для тестовых систем) использовать сумму

$\sum_{i=1}^n (k_i \ln x_i + \frac{r_i}{x_i})$. В результате получен следующий вид корреляционной зависимости:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = b + \sum_{i=1}^n (c_i x_i + d_i x_i^2 + e_i x_i^3) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1(i \neq j)}^n g_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n (k_i \ln x_i + \frac{r_i}{x_i}) \quad (2.10)$$

Возможно дальнейшее упрощение формулы (2.10). В зависимости от характера исследуемых свойств можно пренебречь членами r_i/x_i , или исключить слагаемые $r_i/x_i, k_i \ln x_i$ и $g_{ij} x_i x_j$ и тогда в формуле (2.10) останется только сумма степенных полиномов.

Зависимость (2.10) представляет собой удобный инструмент для количественной

оценки термодинамических свойств химических соединений. На первом этапе на основе массива известных значений свойств Y и x_i однотипных соединений с использованием метода наименьших квадратов определяются эмпирические коэффициенты уравнения $b, c_i, d_i, e_i, k_i, r_i, g_{i,j}$. На втором этапе решается обратная задача: для нового соединения с известными значениями x_i вычисляется неизвестная величина Y .

2.2.3. Тестирование методики на галогенидах Ti, Zr, Hf

Для верификации предложенного подхода выполнена оценка стандартных термодинамических свойств ($S_{298}^0, \Delta H_{298}^0, C_{p,298}^0$) конденсированных галогенидов MeG_n ($Me - Ti, Zr, Hf; G - F, Cl, Br, I$ и $n = 2, 3, 4$) с использованием корреляционной зависимости (2.10).

В качестве независимых переменных x_i выбраны: молекулярная масса металла $x_1 = M_{Me}$, галогена $x_2 = n M_G$, соотношение молекулярных масс $x_3 = x_1/x_2$ и число атомов галогена – $x_4 = n$. Данный выбор обусловлен тем, что исследуемые свойства закономерно зависят от атомных масс элементов, которые определены с высокой точностью. При расчёте стандартной энтальпии образования ΔH_{298}^0 дополнительно учитывалась ещё одна переменная – $x_5 = C_{p,298}^0$.

С учетом указанных переменных общее уравнение регрессии (2.10) было конкретизировано. Для расчёта теплоёмкости $C_{p,298}^0$, и энтропии S_{298}^0 использовались линейные, квадратичные члены, парные взаимодействия:

$$Y = b + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4 + d_1x_1^2 + d_2x_2^2 + d_3x_3^2 + d_4x_4^2 + g_1x_1x_2 + g_2x_1x_3 + g_3x_1x_4 + g_4x_2x_3 + g_5x_2x_4 + g_6x_3x_4 + k \ln(x_1 + x_2), \quad (2.11)$$

Для расчёта энтальпии образования ΔH_{298}^0 :

$$Y = b + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4 + c_5x_5 + d_1x_1^2 + d_2x_2^2 + d_3x_3^2 + d_4x_4^2 + d_5x_5^2 + g_1x_1x_2 + g_2x_1x_3 + g_3x_1x_4 + g_4x_2x_3 + g_5x_2x_4 + g_6x_3x_4 + g_7x_1x_5 + g_8x_2x_5 + g_9x_3x_5 + g_{10}x_4x_5 + k \ln(x_1 + x_2) \quad (2.12)$$

Методом наименьших квадратов для уравнений (2.11) и (2.12) определены коэффициенты регрессии b_i , c_i , d_i , g_i , k , а также статистические параметры: коэффициент множественной регрессии R^2 и стандартное среднеквадратичное отклонение σ . Полученные значения представлены в таблице 2.1. С использованием найденных коэффициентов по уравнениям (2.11) и (2.12) были вычислены значения величин $C_{p,298}^0$, S_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , для всех исследуемых соединений.

Приращение энтальпии $[H_{298}^0 - H_0^0]$ оценивалось по формуле [368], предполагающей линейное изменение теплоёмкости от 0 К до 298,15 К:

$$[H_{298}^0 - H_0^0] = 0,5 C_{p,298}^0 298,15 \quad (2.13),$$

Результаты расчётов $C_{p,298}^0$, S_{298}^0 , ΔH_{298}^0 и $[H_{298}^0 - H_0^0]$ в сопоставлении с экспериментальными данными из литературных источников приведены в таблице 2.2 и на рисунке 2.3 (для ΔH_{298}^0).

Надёжность корреляционных зависимостей (2.11) и (2.12) определяется характеристиками регрессии (табл. 2.1): для теплоёмкости коэффициент множественной регрессии $R^2 = 0,94$, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 5,5$ Дж/моль К, для энтропии $R^2 = 0,98$, $\sigma = 8,5$ Дж/моль К, для энтальпии образования $R^2 = 0,98$, $\sigma = 61,4$ кДж/моль К. Существенные расхождения между расчётными и литературными данными (порядка 20%) зафиксированы лишь для единичных соединений: теплоёмкость: теплоёмкость ZrI_2 , энтропия TiF_2 , ZrF_3 , ZrF_4 и энтальпия образования TiI_2 , TiI_3 , $TiBr_4$, $TiCl_2$, $ZrCl_2$, $ZrBr_2$.

Выявленные отклонения, вероятно, обусловлены погрешностями используемых экспериментальных данных. Галогениды d-металлов, особенно в конденсированном состоянии, склонны к гигроскопичности, взаимодействию с атмосферными газами (кислородом, влагой) с образованием оксигалогенидов, а также к частичной диссоциации при нагревании. Изменения состава могут приводить к отклонению состава образца от стехиометрического в процессе эксперимента, что вызывает разброс измеряемых значений, в первую очередь – энтальпии образования ΔH_{298}^0 . Именно поэтому для ΔH_{298}^0 наблюдается максимальная относительная величина среднеквадратичных отклонений (8%), а для некоторых соединений зафиксированы наиболее значительные расхождения (табл. 2.2, рис. 2.3).

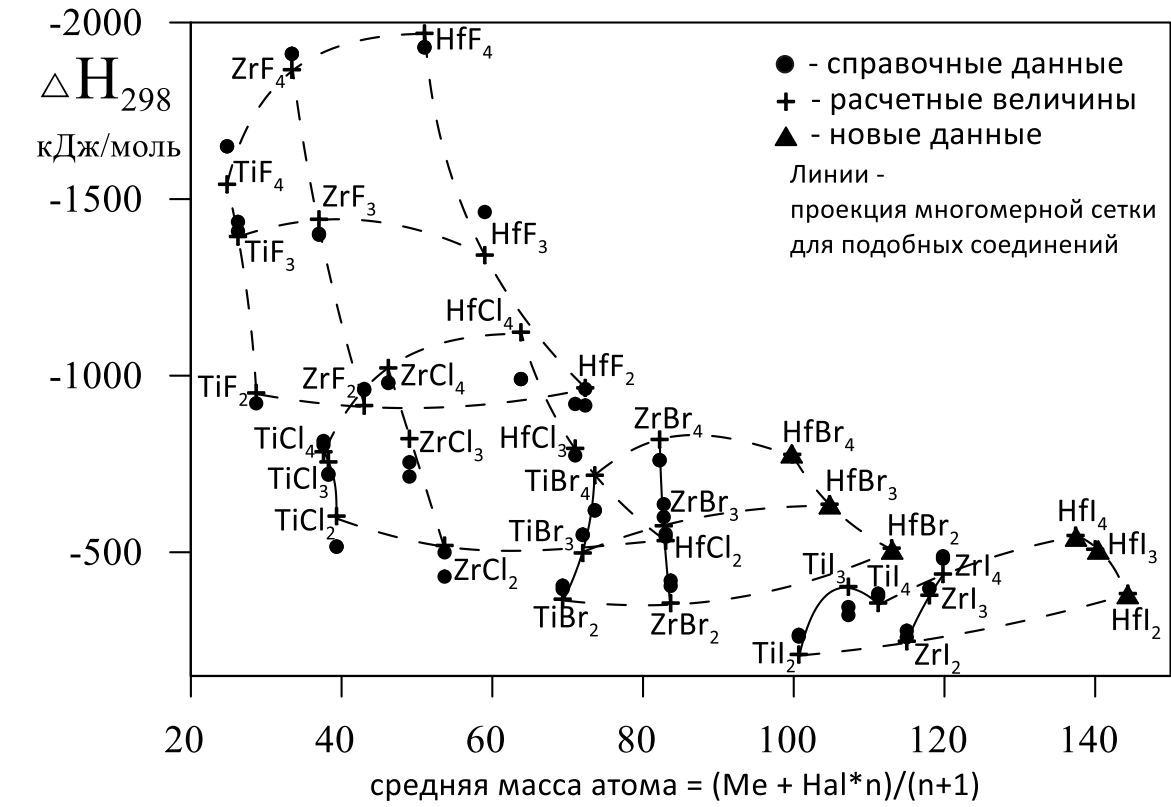
Таблица 2.1 – Коэффициенты уравнений (2.11) и (2.12) и параметры регрессии для конденсированных галогенидов MeG_n (Me – Ti, Zr, Hf; G – F, Cl, Br, I и n = 2, 3, 4).

	$C_{p,298}^0$, Дж/моль К	S_{298}^0 , Дж/моль К	ΔH_{298}^0 , Дж/моль
b	-238,872559	-238,31308	-47675949,0879
c ₁	-70784,2224	-1031621,36	-41969,437034
c ₂	0,00811177	-0,39707078	-77093,356008
c ₃	28,5392387	8,43526769	1945009,05073
c ₄	46,811477	39,5726238	7512040,94795
c ₅	-	-	-245951,2974
d ₁	0,00045379	0,00025682	-19,4745851
d ₂	-0,0002775	0,0004109	86,8407993
d ₃	-3,88979116	-2,14249487	-536580,491667
d ₄	-2,29145587	-2,02036364	-776166,704918
d ₅	-	-	264,9549448
g ₁	0,0002182	0,0004709	95,727417
g ₂	0,14208753	0,10179395	25029,845046
g ₃	-0,0215883	0,0040226	9196,581403
g ₄	70784,068	1031620,9	-43370,790481
g ₅	0,0450493	-0,01598361	-2611,2919498
g ₆	-17,8301362	-8,57926839	-2102150,2092
g ₇	-	-	-258,1069179
g ₈	-	-	-72,009402
g ₉	-	-	2129,5040807
g ₁₀	-	-	14222,116245
k	50,9371988	60,5494398	12480965,9397
R ²	0,94	0,98	0,98
σ	5,5 (4,6%)	8,5 (5,6%)	61411 (8%)

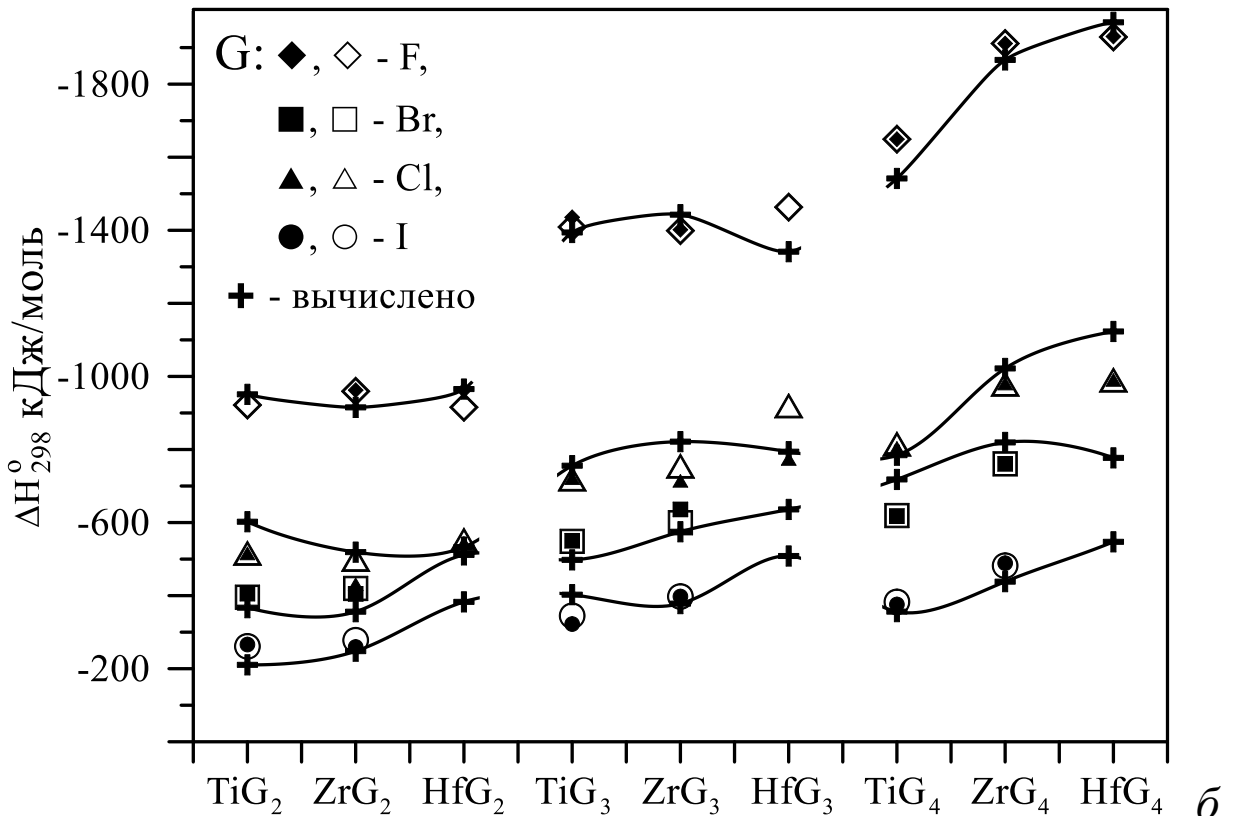
Таблица 2.2 – Термодинамические свойства конденсированных галогенидов
 MeG_n (Me – Ti, Zr, Hf; G – F, Cl, Br, I и n = 2, 3, 4).

	Лит. источ.	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/моль К		S_{298}° , Дж/моль К		ΔH_{298}° , Дж/моль		$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, Дж/моль
		Лит.	расчёт	Лит.	расчёт	Лит.	расчёт	
TiF ₂	364	66	58,8	75	61,2	-921689	-951014	8758,63
TiF ₃	364	92	88,9	84,6	98,4	-1408993	-1394023	13256,57
	116	92,03		87,9		-1435530		
TiF ₄	364	114,3	114,3	134	136	-1648117	-1541921	17038,16
	116	114,3		134		-1649333		
ZrF ₂	364	66	64	81	74,7	-959310	-915304	9537,106
	116	66		75		-962320		
ZrF ₃	364	84	87,3	96	98,6	-1398996	-1442782	13010,35
	116	83,9		87,9		-1401640		
ZrF ₄	364	103,7	107,9	104,6	127,1	-1909931	-1866326	16083,49
	116	103,6		104,7		-1911251		
HfF ₂	364	72,2	72,4	100,4	103,4	-915639	-965455	10799,82
HfF ₃	364	96,6	85,6	117,2	107,2	-1463350	-1341469	12759,24
HfF ₄	364	92,1	97,8	113	118,7	-1929113	-1969244	14582,91
	116	92		136		-1930498		
TiCl ₂	364	69,8	71,2	87,4	84,9	-514631	-602321	10610,19
	116	69,8		87,3		-515469		
TiCl ₃	364	97,2	100,7	139,7	132,5	-719487	-755690	15012,07
	116	97,2		139,7		-721740		
TiCl ₄	116	129,6	123,9	209,1	178,5	-815026	-784455	18476,96
ZrCl ₂	364	74	74,6	110	98,7	-499642	-519094	11125,28
	116	72,6		110		-430952		
ZrCl ₃	364	92,9	98,1	137,5	135,2	-754762	-821520	14621,14
	116	96,2		145,8		-714209		
ZrCl ₄	364	116,8	117,8	180,9	174,5	-979098	-1021858	17557,53
	116	119,8		181,4		-980520		
HfCl ₂	364	76,1	84,2	127,6	135,6	-551892	-532883	12557,44
	116	76,5		129,7		-543920		
HfCl ₃	364	103,3	96,3	151,5	150,3	-919820	-794022	14362,89
	116	99,7		151		-774040		

HfCl ₄	364	120,5	109,7	190,8	175,8	-989475	-1123073	16353,88
	116	120,5		190,8		-990352		
TiBr ₂	364	72	79,6	113	118,8	-395716	-367088	11862,18
	116	78,7		108,4		-405430		
TiBr ₃	364	101,8	104,4	176,5	177	-548606	-497951	15570,31
	116	101,7		176,4		-550196		
TiBr ₄	364	131,5	123,7	243,6	231,8	-617559	-718033	18441,04
	116	131,5		243,6		-617977		
ZrBr ₂	364	77	77,6	135	126,7	-419701	-356071	11573,64
	116	86,7		115,9		-404593		
ZrBr ₃	364	96	99,7	170	178,3	-599572	-574912	14856,79
	116	99,5		172,1		-635968		
ZrBr ₄	364	121	118,1	220	229,5	-758956	-819322	17610,52
	116	124,8		224,7		-760651		
HfBr ₂			78,2		151,9		-511540	11657,54
HfBr ₃			94,4		189,7		-636013	14079,21
HfBr ₄	116	127,6	111,1	238,5	233	-767346	-777121	16558,7
TiI ₂	364	73	80,4	130	137,5	-261135	-210606	11979,98
	116	86,2		122,6		-266102		
TiI ₃	364	106	106,2	192	196,2	-344754	-402652	15827,31
	116	116,8		192,5		-322168		
TiI ₄	364	125,6	131,4	246	249,1	-382724	-356242	19592,46
	116	125,6		246,1		-375723		
ZrI ₂	364	79	77	150	142,7	-277802	-248047	11478,52
	116	94,2		150,2		-259408		
ZrI ₃	364	99	101,6	195	197,2	-391720	-378194	15142,61
	116	103,8		204,6		-397480		
ZrI ₄	364	125,2	128,2	250	248	-486848	-438311	19116,45
	116	127,8		260,3		-488691		
HfI ₂			74,3		161,8		-382984	11078,84
HfI ₃			97,4		207,1		-508535	14520,45
HfI ₄	116	144,3	125,4	269,9	253,2	-493712	-547351	18697,54



a



б

Рис. 2.3 – Энтальпии образования конденсированных галогенидов Ti, Zr, Hf :

а) в проекции на плоскость из пятимерного пространства, ур. (2.12),

б) схематическое представление: линии по ур. (2.12), точки – справочные данные:

◇, Δ, □, ○ – [116]; ◆, ▲, ■, ● – [364].

Оценка температурных зависимостей теплоёмкости газофазных MeG_n (Me – Ti, Zr, Hf; G – F, Cl, Br, I и $n = 1, 2, 3, 4$) и конденсированных галогенидов ($n = 2, 3, 4$) проводилась в интервале температур $T = 298 – 3000\text{K}$. В качестве независимых переменных x_i были выбраны: температура $x_1 = T$, теплоёмкость $x_2 = C_{p,298}^0$, молекулярные массы металла $x_3 = M_{Me}$, галогена $x_4 = M_G$, галогенида металла $x_5 = M_{Me} + n M_G$ и число атомов галогена $x_6 = n$.

Корреляционное уравнение (2.10) использовалось в следующем виде:

$$Y = b + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4 + c_5x_5 + c_6x_6 + d_1x_1^2 + d_2x_2^2 + d_3x_3^2 + d_4x_4^2 + d_5x_5^2 + d_6x_6^2 + k_1 \ln x_1 + k_2 \ln x_2 + k_3 \ln x_3 + k_4 \ln x_4 + k_5 \ln x_5 + k_6 \ln x_6 + r_1/x_1^2 + r_2/x_2^2 + r_3/x_3^2 + r_4/x_4^2 + r_5/x_5^2 + r_6/x_6^2 \quad (2.14)$$

Оценка коэффициентов регрессии в уравнении (2.14) проводилась отдельно для газофазных и конденсированных галогенидов с использованием термодинамических данных [103, 364]. Для конденсированных соединений дополнительно выполнялось локальное сглаживание исходных данных $C_p(T)$ в областях фазовых переходов (при их наличии).

Для корреляционной зависимости (2.14) теплоёмкости газофазных галогенидов MeG_n (Me – Ti, Zr, Hf; G – F, Cl, Br, I и $n = 1, 2, 3, 4$) параметры регрессии $R^2 = 0,98$, а среднеквадратичное отклонение менее 1 Дж/моль К, что свидетельствует о высокой точности аппроксимации массива экспериментальных данных зависимостью (2.14) и о надёжности рассчитанных величин теплоёмкости. Для конденсированных галогенидов MeG_n (Me – Ti, Zr, Hf; G – F, Cl, Br, I и $n = 2, 3, 4$) точность аппроксимации по сравнению с газофазными несколько ниже: $R^2 = 0,92$, среднеквадратичное отклонение 6,3 Дж/моль К, что является следствием локального сглаживания исходных данных для $C_p(T)$ в областях фазовых переходов.

После оценки коэффициентов в уравнении (2.14) был выполнен расчёт теплоёмкости $C_p(T)$ для газофазных и конденсированных иодидов и бромидов гафния по уравнению (2.14) в диапазоне от 298 К до 3000 К с шагом 10 град. Для удобства использования при термодинамических расчётах полученные данные были аппроксимированы интерполяционными полиномами следующего вида:

$$C_p(T) = a + b T + c T^2 + d \ln T \text{ (Дж/моль К)}, \quad (2.15)$$

Интерполяционные полиномы (2.15) с рассчитанными значениями коэффициентов a , b , c и d для иодидов и бромидов гафния представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Интерполяционные полиномы (2.15) для температурной зависимости теплоёмкости $C_p(T)$ (Дж/моль К) иодидов и бромидов гафния.

	Газофазные иодиды и бромиды гафния
HfBr	$C_p(T) = -0,0372 - 2,241 \cdot 10^{-3} T - 1,604 \cdot 10^{-7} T^2 + 6,39 \ln T$
HfBr ₂	$C_p(T) = -0,0821 - 9,242 \cdot 10^{-3} T + 9,911 \cdot 10^{-7} T^2 + 10,2 \ln T$
HfBr ₃	$C_p(T) = 0,0418 - 1,598 \cdot 10^{-2} T + 2,146 \cdot 10^{-6} T^2 + 14,102 \ln T$
HfBr ₄	$C_p(T) = 0,1674 - 2,28 \cdot 10^{-2} T + 3,316 \cdot 10^{-6} T^2 + 18,054 \ln T$
HfI	$C_p(T) = -0,4307 - 1,557 \cdot 10^{-3} T - 3,17 \cdot 10^{-7} T^2 + 6,367 \ln T$
HfI ₂	$C_p(T) = 0,0606 - 1,067 \cdot 10^{-2} T + 1,336 \cdot 10^{-6} T^2 + 10,408 \ln T$
HfI ₃	$C_p(T) = 0,1237 - 1,71 \cdot 10^{-2} T + 2,409 \cdot 10^{-6} T^2 + 14,288 \ln T$
HfI ₄	$C_p(T) = 0,1517 - 2,263 \cdot 10^{-2} T + 3,287 \cdot 10^{-6} T^2 + 18,084 \ln T$
	Конденсированные иодиды и бромиды гафния
HfBr ₂	$C_p(T) = 0,090 + 0,006096 T - 2,332 \cdot 10^{-6} T^2 + 13,553 \ln T$
HfBr ₃	$C_p(T) = 0,092 + 0,002157 T - 1,734 \cdot 10^{-6} T^2 + 16,727 \ln T$
HfBr ₄	$C_p(T) = 0,098 - 0,0001906 T - 1,548 \cdot 10^{-6} T^2 + 18,509 \ln T$
HfI ₂	$C_p(T) = 0,088 + 0,008146 T - 2,805 \cdot 10^{-6} T^2 + 12,568 \ln T$
HfI ₃	$C_p(T) = 0,092 + 0,002507 T - 1,849 \cdot 10^{-6} T^2 + 16,664 \ln T$
HfI ₄	$C_p(T) = 0,108 - 0,006806 T - 3,612 \cdot 10^{-7} T^2 + 22,488 \ln T$

2.2.4. Приведение данных к формату термодинамических баз

Для интеграции полученных результатов в базу данных программного комплекса «Астра», а также для обеспечения совместимости со справочником [103], термодинамическая информация была представлена в формате взаимосвязанных полиномов. В указанных источниках термодинамические функции описываются

единым набором коэффициентов φ_i , что обусловлено фундаментальными соотношениями между этими функциями [378]. Изобарно-изотермический потенциал (приведенная энергия Гиббса) аппроксимируется полиномом следующего вида (кДж/моль):

$$\Phi(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3, \text{ где } x = T \cdot 10^{-4} \text{ К}, \quad (2.16)$$

энтропия описывается полиномом (Дж/моль К):

$$S(T) = \varphi_1 + \varphi_2 (\ln x + 1) - \varphi_3 x^{-2} + 2 \varphi_5 x + 3 \varphi_6 x^2 + 4 \varphi_7 x^3, \quad (2.17)$$

теплоёмкость определяется полиномом (Дж/моль К):

$$C_p(T) = \varphi_2 + 2 \varphi_3 x^{-2} + 2 \varphi_5 x + 6 \varphi_6 x^2 + 12 \varphi_7 x^3, \quad (2.18)$$

приращение энтальпии рассчитывается по формуле (Дж/моль)

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = T (\varphi_2 - 2 \varphi_3 x^{-2} - \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + 2 \varphi_6 x^2 + 3 \varphi_7 x^3) \quad (2.19).$$

Для включения комплекта свойств нового индивидуального вещества в базу данных программы «Астра» нужно указать:

- значения температурных пределов аппроксимации - T_{min} и T_{max} ;
- коэффициенты полинома 2.16 для приведенной энергии Гиббса: $\varphi_1 - \varphi_7$;
- величину энтальпии образования ΔH_{298}° .

В соответствии с этими требованиями, термодинамические свойства бромидов и иодидов гафния, полученные в разделах 2.2–2.3 (таблицы 2.1–2.3), были аппроксимированы полиномами (2.16) – (2.19). Это позволило определить соответствующие коэффициенты φ_i (табл. 2.4.).

Таблица 2.4 – Коэффициенты полиномов 2.16 – 2.19 и ΔH_{298}^0 (кДж/моль) для галогенидов гафния при $T = 298 \div 3000$ К, конденсированные – к.

	φ_1	φ_2	φ_3 10^{-3}	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
HfBr	385,469	46,0555	-4,44	0,661851	-22,1999	33,289	-25,1718	125,52
HfBr ₂	475,356	63,6357	-3,04	0,572086	-2,9515	1,68375	0	-292,88
HfBr ₃	580,381	80,9022	-2,93	0,654553	33,4372	-70,6577	68,7425	-568,36
HfBr ₄	671,251	102,324	-2,55	0,71469	29,1864	-55,0649	48,2661	-878,64
HfI	384,614	43,0508	-4,15	0,554085	5,56567	-14,4194	14,0772	267,78
HfI ₂	475,985	58,9736	-2,06	0,347424	34,177	-61,291	51,0404	-108,78
HfI ₃	612,957	83,0397	-3,43	0,631294	15,4553	-30,6226	26,6947	-418,40
HfI ₄	699,512	102,527	-2,38	0,58874	29,8852	-54,4253	45,7255	-472,79
k*HfBr ₂	318,532	74,2909	-2,01	1,31388	169,168	-193,601	109,81	-511,54
k*HfBr ₃	399,949	92,1396	-2,57	1,63602	176,488	-206,71	120,922	-636,013
k*HfBr ₄	470,578	101,424	-2,72	1,79048	188,25	-236,006	148,023	-777,121
k*HfI ₂	308,141	67,8752	-1,62	1,17997	180,169	-213,708	124,576	-382,984
k*HfI ₃	415,099	91,504	-2,5	1,62022	180,679	-214,305	126,081	-508,535
k*HfI ₄	557,579	124,513	-3,61	2,22414	181,612	-228,804	145,374	-547,351

Разработанные методики оценки термодинамических данных (раздел 2.2) были использованы при моделировании ряда систем, представленных в главах 2 и 3. Для компонентов этих систем с помощью методик раздела 2.2 уточнялись известные и определялись недостающие термодинамические свойства соединений.

В ходе выполнения работы была проведена оценка термодинамических свойств 84 газообразных и конденсированных (обозначены к) химических веществ [379]. Для всех соединений выполнена аппроксимация с помощью полиномов 2.16-2.19, а результаты аппроксимации в виде коэффициентов полиномов для диапазонов температур $T_{min} - T_{max}$ и величины ΔH_{298}^0 представлены в таблице 2.5. В таблице размерность величин указана в кал/моль, что соответствует формату справочных данных [103] и базы данных программы Астра. В предыдущих таблицах использовалась размерность кДж/моль так, как эта информация была опубликована в статьях.

Таблица 2.5 – Коэффициенты полиномов 2.16-2.19 и ΔH_{298}^0 (кал/моль) для газообразных и конденсированных веществ – к.

№	Соединение	$T_{мин},$ К	$T_{max},$ К	φ_1	φ_2	$\varphi_3 \cdot 10^{-3}$	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	$\Delta H_{298}^0,$ кал/моль
1	k*Al ₂ SiO ₅	298	490	38,951	13,8206	0	0,20879	259,04	0	0	-624843
		490	998	86,196	31,3841	-4,91	0,85544	166,11	-390,2	543	-624843
		998	2000	121,349	43,6641	-9,57	1,29482	24,949	-5,2	4,1	-624843
2	k*Al ₂ Si ₂ O ₇	298	2000	179,559	59,362	-2,52	1,1336	-18,41	190	-277	-775486
3	k*BaSi ₂ O ₅	298	2000	117,133	32,0501	0	0,71669	0	0	0	-611390
4	k*Ba ₂ SiO ₄	298	2000	113,407	31,3492	-2,25	0,69747	111,285	-111,5	0	-550911
5	k*Ba ₂ Si ₃ O ₈	298	2000	196,584	53,6802	0	0,80025	0	0	0	-1008205
6	k*Cr ₃ O ₄	298	2000	141,456	41,72	-3,4	0,96331	-0,671	32,07	-29,7	-343880
7	k*Cr ₅ O ₁₂	298	2000	253,706	81,1869	-7,76	2,00679	239,2	-667,9	848,3	-712634
8	k*CrO ₂	298	2000	67,141	22,6056	-0,13	0,35186	32,535	-87,23	109,3	-142552
9	k*Cr ₈ O ₂₁	298	2000	591,975	193,065	-21,34	5,20942	-138,4	0	0	-1136552
10	k*CrB	298	2000	24,237	8,6397	-0,95	0,22518	37,903	-39,07	0	-19276
11	k*CrB ₂	298	2000	14,959	5,5179	0,714	0,01313	104,598	-104,2	-3,4	-24410
12	Cu ₃ Br ₃	298	2000	187,649	31,9356	-0,6	0,53572	-1,264	3,58	-5	-40755
13	CuBr ₃	298	2000	186,699	31,5964	-0,51	0,52265	2,334	-4,56	3,9	-40755
14	k*Cubr	298	759	755,569	207,511	-16,4	4,2032	-4555,7	25777	-73624	-27484
		759	2000	113,301	24,8716	2,917	0,13553	-122,62	273,12	-292,5	-27484
15	k*Cubr ₂	298	2000	78,323	19,1007	-0,44	0,32919	-0,131	-3,11	6,1	-35796
16	k*Cul	298	868	3974,09	1166,909	-116,1	26,6044	-24110,9	120067	-301008	-18123
		868	1718	-18,751	-21,3836	33,04	-2,74638	302,027	-655,2	732,7	-18123
17	Cu ₃ I ₃	298	2000	190,394	31,7908	-0,42	0,51664	0,229	-0,42	0	-8594
18	Fe ₂ I ₄	298	2000	113,23	32,4728	-0,28	0,51118	-11,039	37,39	-42,9	-2676
19	k*FeI ₂	298	860	437,627	127,6127	-13,8	3,13638	-1837,98	6829,3	-10699	-27991
		860	1367	113,897	27,0079	0	-0,24581	0	0	0	-27991
20	Fe ₂ Br ₄	298	2000	205,025	32,4647	-0,35	0,51709	-10,448	33,97	-37,3	-65165

№	Соединение	$T_{мин}$ К	T_{max} К	φ_1	φ_2	$\varphi_3 \cdot 10^{-3}$	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	ΔH_{298}^0 кал/моль
21	k*FeBr ₂	298	964	79,111	18,4366	-0,086	0,28266	9,08	85,5	-208	-62349
		964	1227	104,911	25,8086	-0,77	-0,38418	-0,845	0	0	-62349
22	k*FeBr ₃	298	1900	96,939	24,3447	-1,95	0,56126	67,577	-195,7	258,3	-67354
23	k*FeCr ₂ O ₄	298	2423	126,934	38,9601	-3,81	1,44043	26,701	0	0	-350600
24	k*Fe ₂ SiO ₄	298	1490	28,63404	8,720264	-0,8	0,195585	11,17792	0	0	-357042,6
		1490	2000	40,08503	13,757619	0	0,16109	0	0	0	-357042,6
25	k*FeSiO ₃	298	2000	65,354	19,963	-1,87	29,37856	102,32	-189,3	194,2	-288882
26	k*Fe ₂ B	298	2000	59,501	18,3445	-0,19	0,29094	-4,342	71,96	-118	-19684
27	k*FeB	298	2000	35,658	11,7005	-0,025	0,17668	5,3	7,8	-11,9	-18789
28	k*FeSi	298	2000	39,427	11,3691	-0,65	1,91272	10,231	19,4	-31,5	-16787
29	k*FeSi ₂	298	2000	58,067	17,653	-1,19	2,35529	1,704	65	-106,5	-19743
30	k*Fe ₃ Si	298	2000	83,85	23,5001	0	2,94067	0	0	0	-25903
31	k*Fe ₃ Si ₇	298	2000	204,017	59,2623	-4,1	6,0907	-3,661	241,22	-395,5	-48001
32	k*Fe ₂ Ta	298	2000	61,983	15,3086	0,165	1,85787	35,7	19,36	-107,7	-16465
33	k*Ta ₂ C	298	3773	57,764	15,8801	-1,03	0,27851	16,651	0	0	-51283
34	k*HfB ₂	298	2000	46,422	15,9289	-2,38	8,68157	18,503	7,75	-8,5	-82009
35	k*MnFe ₂ O ₄	298	2000	26,951	0,4862	0	29,4818	185,771	0	0	-298328
36	k*MnAl ₂ O ₄	298	2000	102,458	33,422	-3,61	51,1205	82,22	-128,7	127	-502573
37	k*MnBr ₂	298	971	70,619	15,7823	0,07	0,23014	36,64	-25	45	-94671
		971	1300	96,362	23,9964	0	-0,08236	0	0	0	-94671
38	k*Mn ₂ SiO ₄	298	1620	128,976	38,0201	-3,72	0,86336	23,303	0	0	-419000
		1620	6000	166,222	58,1002	0	543849	0	0	0	-419000
39	k*MnSiO ₃	298	1559	83,075	26,4201	-3,08	0,66826	19,403	0	0	-319110
		1559	6000	100,38	32,2102	0	0,0999	0	0	0	-319110
40	k*MnSi	298	1543	39,111	2192126	-0,77	0,23024	15,253	0	0	-20460
		1543	6000	59,32	18,9002	0	-0,4797	0	0	0	-20460
41	k*Mn ₅ Si ₃	298	1573	170,771	48,1301	-2,34	0,76479	64,703	0	0	-74140

№	Соединение	$T_{мин}$ К	T_{max} К	φ_1	φ_2	$\varphi_3 \cdot 10^{-3}$	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	ΔH_{298}^0 кал/моль
		1573	6000	241,624	77,9002	0	-0,1331	0	0	0	-74140
42	k*Mn ₃ Si	298	950	79,852	24,1101	-1,76	0,47839	62,25	0	0	-30635
		950	1348	43,15	0,8482	56,954	-2,41116	123,903	0	0	-30635
		1348	6000	120,741	40,5202	0	0,5203	0	0	0	-30635
43	k*MnSi ₂	298	1433	54,403	17,2001	-1,56	0,39415	5,503	0	0	-22280
		1433	6000	57,3998	18,6253	0	0,46361	0	0	0	-22280
44	k*Mo ₃ Si	298	2000	76,559	20,8952	-0,04	3,51979	22,628	21490	-14,3	-32048
45	k*Mo ₅ Si ₃	298	2000	153,171	42,2183	-1,23	8,63352	69,146	-103,8	189,6	-78785
46	k*Na ₄ SiO ₄	298	1358	139,87	38,8592	0	0,57929	88,721	-0,09	0	-508805
		1358	2000	203,5	62,0003	0	-0,1514	0	0	0	-508805
47	k*Na ₂ SiO ₃	298	1363	66,215	20,0961	-1,19	0,42872	187,18	-398,7	501	-376484
		1363	2000	132,341	42,3803	0	0,1008	0	0	0	-376484
48	k*Na ₂ PbO ₂	298	2000	34,445	6,5731	1,936	-0,07826	333,066	-708,8	741,1	-161347
49	k*NiCr ₂ O ₄	298	2000	131,739	41,326	-2,69	34,25663	-2,32	90,97	-167,6	-333719
50	k*NiFe ₂ O ₄	298	863	101,108	31,4872	-1,67	27,00087	138,33	-261,3	736	-265992
		863	2000	150,175	51,189	-0,25	27,82492	-0,941	0,85	0	-265992
51	k*Ni ₂ SiO ₄	298	2000	97,489	30,52	-3,06	34,5235	116,27	-219,4	222	-337548
52	k*NiSi	298	1265	38,603	11,6534	-0,78	2,5472	7,322	0	0	-22951
		1265	2000	52,223	17,0492	2,4	2,1658	12,277	-19,14	15,08	-22951
53	k*Ni ₂ Si	298	2000	61,195	16,5065	-0,49	3,53431	20,267	24,76	-38,5	-32391
54	k*Ni ₇ Si ₁₃	298	2000	375,968	114,611	-7,72	19,0697	145,72	-86	-127	-165820
55	k*NbCl ₂	298	1208	70,3525	17,5	-0,6	0,575999	16	0	0	-98000
		1208	6000	84,07481	21,301	0	0,1117	0	0	0	-98000
56	k*NbCl ₃	298	1296	90,885	23,001	-0,85	0,7598	19,5	0	0	-139000
		1296	6000	110,51	28	0	-0,1327	0	0	0	-139000
57	k*NbCl ₄	298	6000	122,54	31,9	-1,45	1,0479	0	0	0	-166000
58	k*NbOCl ₃	298	6000	116,54	31,9	-1,45	1,0479	0	0	0	-210199,8

№	Соединение	$T_{мин}$ К	T_{max} К	φ_1	φ_2	$\varphi_3 \cdot 10^{-3}$	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	ΔH_{298}^0 кал/моль
59	k*Pb ₂ SiO ₄	298	2000	94,242	25,1615	-1,4	0,52709	222,04	-521,1	589,8	-331571
60	k*Pb ₄ SiO ₆	298	2000	133,542	30,0214	1,842	0,28605	426,25	-908,3	950,1	-438058
61	k*PbSiO ₃	298	2000	61,719	17,9779	-1,59	0,43563	147,81	-349,2	396,4	-274995
62	k*Pb ₂ Al ₂ O ₅	298	2000	129,024	40,474	-2,91	0,90039	126,623	-115,4	0	-525264
63	k*PbAl ₂ O ₄	298	2000	96,683	32,9014	-3,33	0,82799	80,919	-72,2	0	-469707
64	k*PbO ₂ H ₂	298	2500	90,658	27,7942	-0,37	0,45144	-3,297	-4,1	12,86	-134250
65	k*PtO ₂	298	2000	56,833	20,4415	-4,12	0,71395	37,385	0	0	-21172
66	PtO ₂	298	2000	92,731	13,2416	-1,38	0,33626	2,623	-0,2	0	38769
67	k*Pt ₃ O ₄	298	2000	128,95	45,1012	-8,51	1,51191	104,048	0	0	-43922
68	k*PtO ₂ H ₂	298	2000	82,724	29,4452	-6,34	1,06873	44,992	0	0	-86848
69	k*PtO ₆ H ₈	298	2000	193,591	65,7093	-11,22	2,08362	178,131	0	0	-315703
70	k*ReO ₂	298	1636	51,446	16,2094	-1,5	0,35021	18,483	0	0	-110400
71	k*ReO ₃	298	893	-53,012	-13,5687	-2	0,01575	603,3	0	0	-144200
72	k*Re ₂ O ₇	298	574	64,37	19,8581	-4,5	0,61628	503,31	0	0	-311247
73	k*ReCl ₃	298	933	86,735	24,4671	-2	0,46303	35,45	0	0	-69419
74	k*ReCl ₅	298	603	97,451	24,2971	-3	0,69253	255,59	0	0	-90900
75	ReCl ₅	298	1500	164,559	33,9473	-1,29	0,61414	0,166	0	0	-78140
76	Re ₃ Cl ₉	298	1500	339,047	72,7551	-3,35	1,73345	0,528	0	0	-150000
77	Si ₂ H ₆	298	2000	78,332	10,0936	-0,76	-1,40198	203,765	-313,4	224,4	16379
78	SiH ₂ Br ₂	298	2000	102,452	13,4957	-0,9	5,0787	82,573	-144,6	136,7	-47834
79	SiH ₃ Br	298	2000	75,479	7,9194	-0,57	2,23902	117,884	-203	189,1	-20552
80	SiHBr ₃	298	2000	127,258	19,0175	-0,98	7,91042	47,593	-86,71	84,7	-75263
81	k*SiB ₃	298	2000	48,886	19,6605	-3,73	0,66788	25,308	0	0	-12536
82	k*SiB ₆	298	2000	84,956	33,8651	-7,03	1,21182	46,013	0	0	-17121
83	k*SiB ₁₄	298	2000	180,524	71,7445	-15,83	2,6624	101,21	0	0	-19997
84	k*SiO	298	2000	17,703	7,3041	0	0,15903	120,103	0	0	-106323

2.2.5. Влияние состава компонентов на достоверность моделирования

В разделе 2.2.3. разработанный подход к оценке термодинамических свойств индивидуальных компонентов был апробирован для получения свойств галогенидов гафния. В настоящем разделе данный подход применяется к модельной системе состава $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ в процессе установления взаимосвязи между полнотой учета компонентов системы и достоверностью расчета равновесных составов системы с использованием модели твердых растворов. Достоверность полученных результатов подтверждена прямыми структурными методами.

Оценка термодинамических свойств компонентов системы PbO-SiO_2 . Для стабильных соединений системы (SiO_2 , PbO , PbO_2 , силикатов PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , Pb_4SiO_6) термодинамические свойства известны [103, 104, 364, 380]. Кроме того, структурные исследования [381, 382, 383] указывают на возможность образования в стеклах метастабильных силикатов свинца: Pb_3SiO_8 , $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$, $\text{Pb}_5\text{SiO}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_7\text{SiO}_{16}$, $\text{Pb}_7\text{Si}_2\text{O}_{18}$, $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, $\text{Pb}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{Si}_3\text{O}_{11}$, сведения о термодинамических характеристиках которых в литературе отсутствуют. Для перечисленных соединений для оценки свойств ($C_{p,298}^0$, ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 .) использовалась корреляционная зависимость (2.10). Приращение энтальпии вычислялось по формуле (2.13). Рассчитанные термодинамические характеристики соединений представлены в таблице 2.5.

Расчет равновесных составов системы « $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ » проводился с помощью программы «Астра» в температурном интервале от 1773 до 773К и давлении 1 атм. Составов конденсированной фазы задавался для твердого раствора $x\text{PbO}(1-x)\text{SiO}_2$, где $x=30, 40, 50, 66,7$ мол.%. Учитывалась возможность присутствия в системе следующих конденсированных компонентов: Si , SiO_2 , Pb , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , Pb_4SiO_6 , Pb_3SiO_8 , $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$, $\text{Pb}_5\text{SiO}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_7\text{SiO}_{16}$, $\text{Pb}_7\text{Si}_2\text{O}_{18}$ и компонентов газовой фазы O_2 , Ar , Si , SiO_2 , Pb , PbO , PbO_2 , Pb_2O_2 . Для термодинамического описания стекла использовалась модель твердых растворов на основе кристаллических компонентов [384], что было обусловлено близостью энтальпий образования кристаллов и стекол и небольшой энтальпией перехода из кристаллического состояния в стеклообразное $\sim 7,5$ кДж/моль [385, 386]. Выбор компонентов твердых растворов

неоднозначен и базируется на близости структуры и стехиометрии кристаллических соединений к структурным группировкам, выявленным в стеклах [387, 388].

Были рассмотрены три приближения для описания твердых растворов.

В первом приближении стекла представлялись одним твердым раствором из оксидов SiO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 и силикатов свинца PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , Pb_4SiO_6 .

Во втором приближении стекло представлялось двумя твердыми растворами: первый – раствор исходных оксидов SiO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , второй – раствор конечных продуктов силикатов PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , Pb_4SiO_6 .

В третьем приближении стекло представлялось, как и в первом приближении одним твердым раствором, но с добавлением метастабильных силикатов: Pb_3SiO_8 , $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$, $\text{Pb}_5\text{SiO}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_7\text{SiO}_{16}$, $\text{Pb}_7\text{Si}_2\text{O}_{18}$. Равновесные составы системы « $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{газ}$ » были рассчитаны для всех трех приближений.

Сопоставление результатов термодинамических расчетов с данными рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось для стекол составов $x\text{PbO} (1-x)\text{SiO}_2$, где $x=30,40,50,66,7$; $x=30,40,50,66,7$ мол.%. Методами РФЭС [389, 390, 391] оценивались доли различных типов структурных единиц, в том числе содержание кремнийкислородных структурных единиц Q_n (малочленных и многочленных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$), а также доля структурных форм свинца-модификатора относительно свинца-сеткообразователя. Доли различных структурных единиц в стеклах $x\text{PbO}(1-x)\text{SiO}_2$ были вычислены также для наборов компонентов, полученных в результате термодинамических расчетов в первом, втором и третьем приближении.

Сопоставление результатов расчетов и экспериментов показало: а) расчеты в первом приближении не согласуются с экспериментальными данными, б) второе приближение адекватно описывает содержание малочленных структурных единиц и долю свинца-модификатора только для малосвинцовых стекол ($x=30,40$ мол.% PbO), в) третье приближение наиболее точно описывает экспериментальные данные для всех исследованных составов.

В расчет по третьему приближению дополнительно были включены компоненты $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$, $\text{Pb}_5\text{SiO}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_7\text{SiO}_{16}$, $\text{Pb}_7\text{Si}_2\text{O}_{18}$ (после оценки их термодинамических свойств). Полученные результаты (четвёртое приближение) немного отличались от результатов третьего приближения по набору равновесных компонентов, однако эти отличия почти уже не изменяли содержание структурных составляющих стёкол.

Таким образом, сопоставление расчетных данных с экспериментом позволило сделать следующие выводы:

Модели, ограниченные стабильными кристаллическими фазами (приближения 1 и 2), не позволяют адекватно описать структурные характеристики стекол в области средних и высоких концентраций PbO (50–66.7 мол.%). Согласие с экспериментом достигается только при включении в расчет метастабильных силикатов.

Существенное расширение набора компонентов (приближение 4) не меняет прогнозируемое содержание структурных единиц. Это указывает на то, что различные наборы равновесных компонентов могут описывать систему с близкими структурными характеристиками.

Достоверность термодинамического прогноза структуры лимитируется полнотой физически обоснованного набора компонентов, а отсутствие справочных данных для компонентов может быть компенсировано их расчетной оценкой.

В последующих расчетах различных термодинамических систем для достижения максимальной точности расчетов обеспечивалась максимально возможная полнота набора компонентов системы.

2.2.6. Выводы

1. Разработан универсальный методический подход к оценке и локальному согласованию термодинамических свойств химических соединений. Новизна подхода определяется выбором интерполяционного полинома для оценки свойств на основе разложения предполагаемой аналитической зависимости в ряд Тейлора. Это позволяет конструировать корреляционные зависимости для термодинамических свойств (ΔH_{298}° , S_{298}° , $C_{p,298}^{\circ}$), используя различные независимые переменные (атомные массы, числа атомов, заряды, известные свойства). Подход является гибким, пригоден для компьютерной обработки и применим для оценки термодинамических свойств различных классов химически близких веществ.

2. Новая методика верифицирована на примере оценки термодинамических свойств галогенидов Ti, Zr, Hf и соединений системы PbO-SiO₂. Высокая точность прогноза термодинамических свойств конденсированных галогенидов гафния

подтверждена коэффициентом множественной регрессии $R^2=0.94-0.98$, среднеквадратичными отклонениями: для теплоёмкости $\sigma \sim 4,6\%$ (0,5% для газофазных), для энтропии $\sigma \sim 5,6\%$, для энтальпии образования $\sigma \sim 8\%$. Для соединений системы PbO-SiO_2 отклонения не превышают 2%. Расхождения (до 20% для отдельных соединений) обусловлены, вероятнее всего, погрешностями экспериментальных данных, связанными с деградацией исследуемых объектов.

Высокая точность методики позволяет рекомендовать рассчитанные термодинамические величины для включения в термодинамические справочники и базы данных.

3. Применение расчетных оценок свойства соединений обеспечивает получение достоверных результатов расчетов равновесных составов, согласующихся с экспериментальными данными (на примере системы PbO-SiO_2). Использование избыточного набора компонентов не изменяет прогнозируемые структурные характеристики. В дальнейших расчетах равновесных составов различных систем использовались максимально полные наборы компонентов.

4. Получен и систематизирован массив термодинамических данных для практически значимых, но малоизученных объектов: рассчитаны стандартные свойства (ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , $C_{p,298}^0$) и температурные зависимости теплоёмкости $C_p(T)$ в интервале 298–3000 К для 108 веществ (включая галогениды, силикаты, бориды и др.) в конденсированном и газообразном состояниях.

Данные представлены в формате, совместимом со справочником [103] и с базой данных ПК «Астра» в виде коэффициентов полиномов для приведенной энергии Гиббса (2.16) и значений ΔH_{298}^0 (табл. 2.5). Это позволяет использовать их для термодинамического анализа реальных технологических процессов.

5. Предложенный подход позволяет оперативно восполнять пробелы в термодинамических данных для группы соединений, экспериментальное определение которых потребовало бы значительных временных и материальных затрат. Это создает необходимую основу для достоверного термодинамического анализа равновесных составов в системах, рассмотренных в последующих главах работы.

2.3. Методика оценки состава слоев покрытий

2.3.1. Проблемы прогнозирования состава слоев покрытий

При взаимодействии многокомпонентной газовой среды с твердым телом на его поверхности могут формироваться конденсационные покрытия, а также продукты химического взаимодействия. Фазовый состав таких образований включает как индивидуальные элементы, так и их соединения – оксиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды, сульфиды, а также твердые растворы на их основе. Характерной особенностью данных продуктов является их формирование в виде одного или нескольких слоев, различающихся по структуре и фазовому составу.

Получение полной, однозначной, селективной по глубине информации о химическом и фазовом составе образующихся поверхностных слоев является достаточно сложной проблемой, решение которой предполагает совместное использование нескольких экспериментальных методов. Поэтому актуальной задачей является теоретическое прогнозирование образования и роста фаз при взаимодействии в системе «газовая смесь - твердое тело».

Для прогнозирования состава поверхностных слоев используются термодинамические и кинетические методы. Кинетические модели разработаны только для относительно простых случаев, таких как окисление одним окислителем чистых металлов и бинарных сплавов [392 - 395], внутреннего окисления сплавов одновременно двумя окислителями [396, 397]. Эти модели позволяют описать качественные закономерности и механизмы процессов, однако их применение для количественного прогноза в реальных многокомпонентных системах затруднительно [395, 394]. Сложность заключается в необходимости учета множества взаимозависимых факторов, изменяющихся во времени: эволюция микроструктуры растущих слоев, сегрегация легирующих элементов в сплаве, изменение состава реакционной газовой среды на границе раздела. В связи с этим создание универсальных кинетических моделей для количественных оценок в многокомпонентных системах

«газ — твердое тело» в ближайшей перспективе маловероятно [398].

Альтернативой выступают методы термодинамического прогнозирования состава поверхностных слоев, основанные на анализе равновесных изотермических диаграмм состояния [399]. Однако для анализа систем «газовая смесь — твердое тело» более перспективной представляется адаптация методов термодинамического моделирования [363] для послойного анализа состава поверхностных слоёв.

Поэтому актуальной задачей, поставленной автором, являлась разработка методики послойного термодинамического анализа состава поверхностных слоёв, в основе которой лежит оригинальная термодинамическая модель «многослойных структур» с градиентом концентраций элементов по глубине [400].

2.3.2. Модель многослойных структур для слоёв покрытий

Для оценки состава слоев, образующихся при взаимодействии «газ-твердое тело», автором разработана термодинамическая модель, в которой продукты взаимодействия в системе «газ — твердое тело» рассматриваются в виде многослойных структур. В качестве основы модели использован термодинамический принцип последовательности фазовых превращений А. А. Байкова [401]. Согласно этому принципу, изменение состава продуктов взаимодействия по глубине близко к изменению состава на изотермической диаграмме состояния при изменении концентраций компонентов.

Основные положения модели многослойных структур:

1) Продукты взаимодействия твердого тела (подложки) с компонентами газовой фазы образуют на границе взаимодействия покрытие, которое может содержать различные, в том числе и нестехиометрические, соединения (оксиды, нитриды и т.д.) и их твердые растворы.

2) Покрытие представляется в виде набора слоев, параллельных поверхности раздела. Слои могут не иметь четких границ раздела, однако в пределах каждого слоя концентрации компонентов принимаются постоянными. При переходе от слоя к слою реализуется градиент концентраций элементов.

3) Слои, границы раздела «покрытие-твердое тело», «покрытие-газовая фаза», а

также газовая фаза и твердое тело рассматриваются в качестве локально равновесных подсистем термодинамической системы. Каждая такая подсистема имеет собственные равновесные параметры, что позволяет провести независимые расчёты равновесных составов для каждого слоя - подсистемы.

4) Распределение элементов по глубине (по слоям) покрытия определяется условиями взаимодействия, диффузионными процессами, структурой слоев покрытия. Характер распределения может быть индивидуален для каждого элемента. В качестве начального приближения при моделировании может быть использовано линейное или параболическое распределение концентраций по глубине, как наиболее часто встречающееся на практике.

5) Модель учитывает возможность формирования как внешних конденсационных слоев (осаждающихся на поверхности подложки), так и внутренних диффузионных слоев (образующихся в приповерхностной области самой подложки).

6) Изменения составов газовой фазы и твердого тела в результате образования покрытия, а также растворимость компонентов газовой фазы в твердом теле пренебрежимо малы.

Предложенная модель многослойных структур создает основу для послойного термодинамического анализа состава покрытий в многокомпонентных гетерогенных системах «газовая фаза — конденсированное тело». Реализация расчетов осуществляется с использованием методов, алгоритмов и программ, подробно рассмотренных в разделе п.3.1.

Апробация модели многослойных структур и отработка методики оценки состава слоев проводилась для систем, образующихся при высокотемпературном окислении сплавов Fe-Cr, Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ Fe-Mo, Fe₇₀Si₁₅B₁₅ [400, 402, 403, 404].

2.3.3. Тестирование методики оценки составов слоёв покрытий на сплавах Fe-Cr и Fe₇₅Cr₁₅B₁₅, Fe-Mo, Fe₇₀Si₁₅B₁₅

Апробация разработанной методики послойного термодинамического анализа проводилась на ряде модельных и практически значимых систем. Система Fe-Cr является базовой для большого количества сталей и сплавов. Окисление сплавов на

базе системы Fe-Cr исследовалось ранее [399] и такие исследования сохраняют актуальность и проводятся для сплавов Fe-Cr [405 – 409] и хромсодержащих сталей [410 – 413], а также для сплавов Fe-Cr-B, Fe-Si-B, Fe-Mo.

Металлические аморфные и нанокристаллические сплавы Fe-Cr-B и Fe-Si-B, имеют превосходные механические свойства [414, 415], высокую коррозионную стойкость [416], уникальные магнитные характеристики [417, 418, 419] и широко используются в современной технике, в основном, для создания магнитных (аморфных, ультрадисперсных) материалов и защитных покрытий.

Термодинамические расчёты равновесных составов систем «Fe-Cr – воздух», «Fe-Cr-B – воздух», $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ – гелий с примесями воздуха (0.4 ат.% кислорода) проводились с помощью ПК «Астра» по методике, приведенной в п 2.1.3 с учетом модели многослойных структур п. 2.3.2. Условия расчетов выбирались типичные для режимов высокотемпературного воздействия сплавов с воздухом:

- общее давление в системе $P = 0.1$ Мпа, температура $T = 1473$ К;
- для сплава $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ расчёты проводились в интервале температур 1073 – 2023 К, для сплава $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ вместо воздуха в расчётах учитывалась защитная атмосфера – гелий с примесями (0.4 ат.% по кислороду воздуха, включая пары воды, O, N, CO).
- для системы Fe-Cr содержание хрома варьировалось от 0 до 100%;
- покрытие условно делилось на двадцать слоев, в которых концентрация компонентов воздуха задавалась массовой долей воздуха – $m_{\text{газ}} / M$ ($M = m_{\text{ТВ}} + m_{\text{газ}}$) от 0.01 во внешнем слое до 0.99 в слое, примыкающем к сплаву, с шагом 0.05;
- в газовой фазе учитывалась возможность образования компонентов: O, O₂, O₃, N, N₂, N₃, NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, B, B₂, BO, BO₂, B₂O, B₂O₂, B₂O₃, BN, Fe, FeO, FeO₂, Cr, Cr₂, CrO, CrO₂, CrO₃, Cr₂O, Cr₂O₂, Cr₂O₃, CrN Si, Si₂, Si₃, SiO₂, SiN;
- в конденсированном состоянии сплавы рассматривались как ассоциированные твердые растворы определенных структурных единиц; предполагалось наличие следующих компонентов сплава в первом твердом растворе: Fe, Cr, B, Si, FeB, Fe₂B, CrB, CrB₂, SiB₃, Fe₃Si, FeSi, Fe₅Si₃, FeSi₂, Fe₃Si₇, продуктов взаимодействия сплава с газовой средой во втором твердом растворе: Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, B₂O₃, Cr₃O₄, Cr₂O₃, Cr₅O₁₂, Cr₈O₂₁, CrO₂, CrO₃, B₂O₃, FeCr₂O₄, SiO₂, FeSiO₃, Fe₂SiO₄, а также нитридов Si₃N₄, BN, Fe₂N, Fe₄N, Cr₂N, CrN.

При проведении расчётов использовались термодинамические данные ПК «Астра». Дополнительно использовались полученные оценочные данные (табл. 2.5), для конденсированных фаз CrO_2 и FeCr_2O_4 – данные [368], для Fe_2B , FeB , CrB , CrB_2 , Cr_5O_{12} , Cr_8O_{21} – данные [420], для системы Fe-Si-B данные – [421].

Для систем, рассматриваемых далее в п.2.3.3, перед проведением расчётов предварительно проводилось локальное согласование данных о термодинамических свойствах компонентов системы в соответствии методикой, представленной в п. 2.2.

2.3.3.1. Системы «Fe-Cr – воздух»

В результате термодинамических расчётов получены зависимости равновесного состава окалины от массовой доли воздуха в системе [422] ($m_{\text{газ}} / M$ – координата по глубине покрытия) для Fe, Cr и сплавов Fe-50%Cr, Fe-20%Cr (рис. 2.4).

Окисление железа (рис. 2.4, а)

В системе «Fe-воздух» на границе раздела окалина-воздух в области I, образуется твердый раствор Fe_2O_3 с небольшим содержанием Fe_3O_4 . В промежуточной области II находятся оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO : ближе к поверхности это твердые растворы Fe_3O_4 - Fe_2O_3 , а дальше от поверхности – Fe_3O_4 - FeO . На границе окалина-сплав в области III, в основном образуется FeO . В этой области значительное количество железа остается не окисленным.

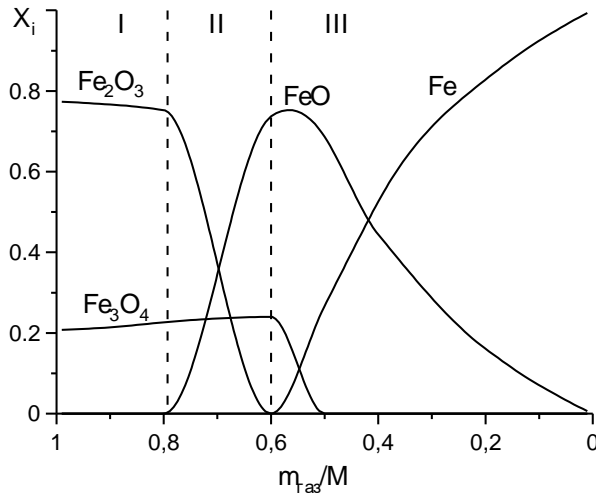
Полученные термодинамические оценки согласуются с экспериментальными данными [399], описывающими на поверхности железа три слоя окалины, состоящие из твердых растворов на основе соединений $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{FeO}$.

Окисление хрома (рис. 2.4, б)

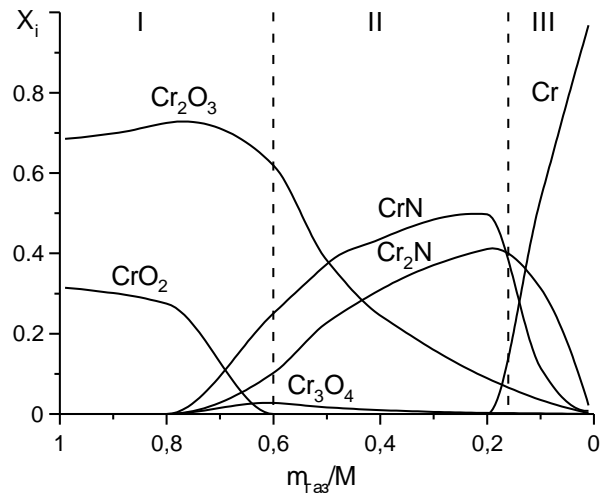
В системе «Cr-воздух» обнаружена конкуренция оксидо- и нитридообразования. В ближней к поверхности области I оксида стабилен твердый раствор на основе Cr_2O_3 и возможно образование CrO_2 , в областях II и III стабильны нитриды хрома. По мере увеличения содержания кислорода в области III нитрид частичное окисление Cr_2N приводит к росту относительного содержания нитрида CrN .

Результаты расчётов согласуются с экспериментальными данными по окислению хрома [399, 423, 424], согласно которым в интервале температур 1073-

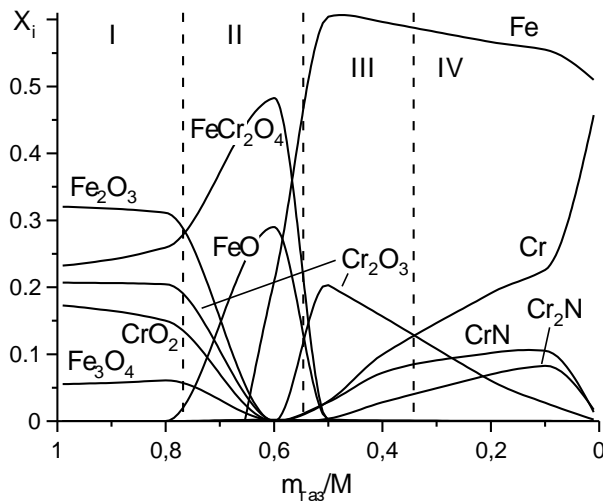
1473К в воздушной атмосфере на хrome формируется двухслойная структура: внешний оксидный слой на основе Cr_2O_3 и внутренний нитридный слой из Cr_2N и CrN . Отмеченное в расчетах повышение стабильности Cr_2N с ростом температуры и снижение стабильности CrN также подтверждается [425, 426].



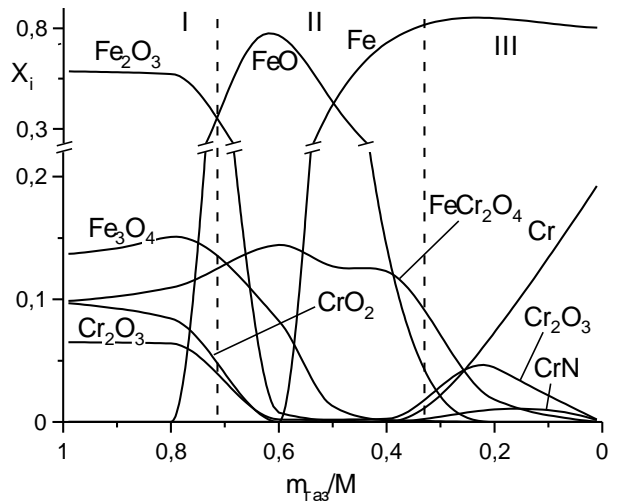
a – система Fe - воздух



б – система Cr - воздух



в – система Fe-50%Cr- воздух



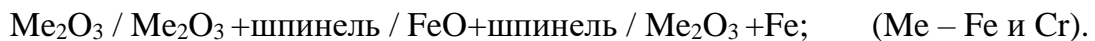
г – система Fe-20%Cr-воздух

Рис. 2.4 – Равновесное содержание компонентов в конденсированной фазе – x_i (мол. доли) при $T = 1473$ К в зависимости от массовой доли воздуха в системах:
 а) Fe-воздух; б) Cr-воздух; в) Fe-50%Cr- воздух; г) Fe-20%Cr-воздух.

Окисление сплава Fe-50%Cr (рис. 2.4, в)

Для сплава Fe-50%Cr результаты расчетов условно разделены на области, отличающиеся по составу. В области I на границе раздела окалина-воздух формируется твердый раствор $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с включениями шпинельных фаз FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 и оксида CrO_2 . Область II содержит FeCr_2O_4 и FeO . В областях III и IV железо окисляется незначительно. В области III внутреннее окисление хрома приводит к образованию твердого раствора на основе Cr_2O_3 . В области IV внутреннее азотирование приводит к образованию твердого раствора нитридов Cr_2N , CrN .

Представленная на рис. 2.4, в последовательность слоёв согласуется с данными по окислению сплава Fe-50%Cr на воздухе [399, 408] и оценкой состава окалин [427] на основании диаграмм состояния системы Fe-Cr-O, согласно которым окалина состоит из слоев, расположенных от поверхности в глубь в последовательности:



Под слоями оксидов при температурах 1273-1473K наблюдалось [428] внутреннее азотирование сплавов Fe-45%Cr с образованием нитридов: Cr_2N , CrN и Cr_xN ($x \sim 1.5$).

Таким образом, результаты моделирования не только согласуются с известными данными, но и дополняют их детальной информацией о фазовом составе каждого слоя.

Окисление сплава Fe-20%Cr (рис.2.4, з)

Для сплава Fe-20%Cr результаты расчётов также условно разделены на три области. В области I (внешний слой) образуется твердый раствор $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с включениями фаз FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 и оксида хрома CrO_2 . Во всех фазах повышенное содержание железа по сравнению со сплавом Fe-50%Cr. В области II находятся вюстит FeO и шпинель (Fe_3O_4 , FeCr_2O_4). Содержание вюстита значительно выше, чем в аналогичной области на сплаве Fe-50%Cr. В области III внутреннее окисление и азотирование приводят к образованию Cr_2O_3 и твердого раствора нитридов Cr_2N , CrN . Области внутреннего окисления и азотирования перекрываются: нитриды и оксид хрома образуются совместно, причем содержание Cr_2O_3 выше, чем нитридов.

Сплавы Fe-20%Cr являются основой коррозионностойких сталей и их окисление детально исследовано [399 – 413]. Экспериментально подтверждено формирование поверхностных слоев окалин из твердого раствора оксидов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ со структурой гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), промежуточных слоев оксидов со структурой шпинели

(Fe_3O_4 , FeCr_2O_4) и вюстита FeO , а также внутреннего слоя твердого раствора на основе оксида Cr_2O_3 и нитридов хрома [410, 428]. Таким образом, расчёты согласуются с экспериментальными данными и дополняют имеющуюся информацию о составе окалины на сплаве Fe-20%Cr.

2.3.3.2. Экспериментальные исследования окалины на сплавах Fe-Cr

Методики исследований составов покрытий на сплавах Fe-Cr

Для верификации термодинамического анализа системы «Fe-Cr – воздух» были проведены экспериментальные исследования фазового состава поверхностных слоев сплавов Fe-Cr после высокотемпературного окисления на воздухе [403]. Использовались образцы сплавов Fe-Cr с 19; 29,5; 46,8 ат.% Cr (18, 28 и 45 масс.%), выплавленные вакуумно-индукционным методом из карбонильного железа (чистота 99,98%), содержащего в масс. %: N = $3,8 \times 10^{-3}$, C = $2,06 \times 10^{-3}$, Cr = $4,4 \times 10^{-3}$, Ni = 1×10^{-2} и менее 1×10^{-4} (Al, Ca, Si, Co, Mg, Cu, Mn, Pb, Zn). Второй компонент сплавов – электролитический хром (чистота 99,98%) содержал примеси в масс. %: C = $7,1 \times 10^{-3}$, S = $1,2 \times 10^{-3}$, P ~ $1,4 \times 10^{-3}$. Сплавы были прокованы на пластины толщиной 10 мм и закалены в воде от температуры 1473 К (выдержка 2 часа). После закалки пластины были шлифованы для снятия окисленного слоя и разрезаны на образцы размером 10x10x6 мм. Окисление образцов проводилось в трубчатой печи при температуре 1473 К в воздушной атмосфере. Образцы помещали в предварительно нагретую печь, выдерживали в течение трех минут и затем охлаждали на воздухе.

Составы поверхностных слоев образцов сплавов исследовались методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЭС-2401. В камере подготовки поддерживался вакуум $\sim 10^{-8}$ торр и в камере энергоанализатора вакуум – $10^{-9} - 5 \cdot 10^{-10}$ торр. Спектры Fe2p, Fe3p, Cr2p, Cr3p, O1s, C1s, N1s возбуждались Mg K_{α} -излучением. Послойное травление со скоростью 1 нм/мин осуществлялось бомбардировкой ионами аргона ($E = 950$ эВ).

Анализ рентгенофотоэлектронных спектров проводился по методике [429], основанной на преобразовании Фурье с учетом регуляризации и улучшенной сходимостью и не требующей данных о структуре спектров. Этим методом

определялось число и примерное положение спектральных линий в шкале энергий связи. Затем полученные данные применяли для подгонки спектра методом наименьших квадратов с варьированием ширины одиночных линий. Положение линий рентгеноэлектронного спектра определялось с точностью ± 0.1 эВ. Погрешность количественного анализа составляла не более 5% [430]. При расшифровке спектров и получении концентрационных профилей учитывалась информация о термодинамической вероятности образования компонентов в слоях окалины.

Результаты исследований составов покрытий на сплавах Fe-Cr

Концентрационные профили распределения элементов по глубине окалины на сплавах Fe-Cr с 19; 29,5; 46,8 ат.% Cr представлены на рис. рис.2.5, а. Анализ полученных данных показал, что:

1) Несмотря на различие в составе исходных сплавов, сформировавшиеся за 3 минуты окисления толщина поверхностных слоев имела близкую толщину (около 900 Å) и сходный элементный состав.

2) Наблюдается эффект перераспределения хрома между сплавом и окалиной. Для сплава с высоким содержанием хрома 46,8% Cr наблюдается «обеднение» поверхности хромом, а для сплавов с содержанием 19% и 29,5% Cr – «обогащение». В результате доля хрома Cr/(Fe+Cr) во всех окалинах составляет примерно 30 ат.% (рис.2.5, а). Данный эффект, вероятно, обусловлен термостимулированной и химически стимулированной сегрегацией хрома, вызванной его интенсивным окислением.

На основании анализа спектров Cr3p, Cr2p, Fe3p и O1s было оценено химическое состояние элементов, а также, с учетом возможных компонентов термодинамического анализа (п.2.3.3.1), распределение соединений по глубине поверхностных слоев сплавов Fe-Cr с 19; 29,5 и 46,8 ат.% хрома [403]. Для всех исследованных сплавов Fe-Cr экспериментально полученное распределение фаз в окалине (например, рис.2.5, б) по наличию и последовательности расположения компонентов согласуется с данными авторов [407, 408, 411, 412, 413, 428], а также с результатами расчётов и с выводами термодинамического анализа (например, рис. 2.4, в) и имеет следующие закономерности:

- верхние слои окалины образованы твердым раствором, который преимущественно состоит из оксидов Me_2O_3 (Me – Cr, Fe) и CrO_2 ,

- в промежуточных слоях находятся шпинель $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ и вюстит FeO ,
- слои внутреннего окисления и азотирования состоят из оксидов и нитридов хрома.

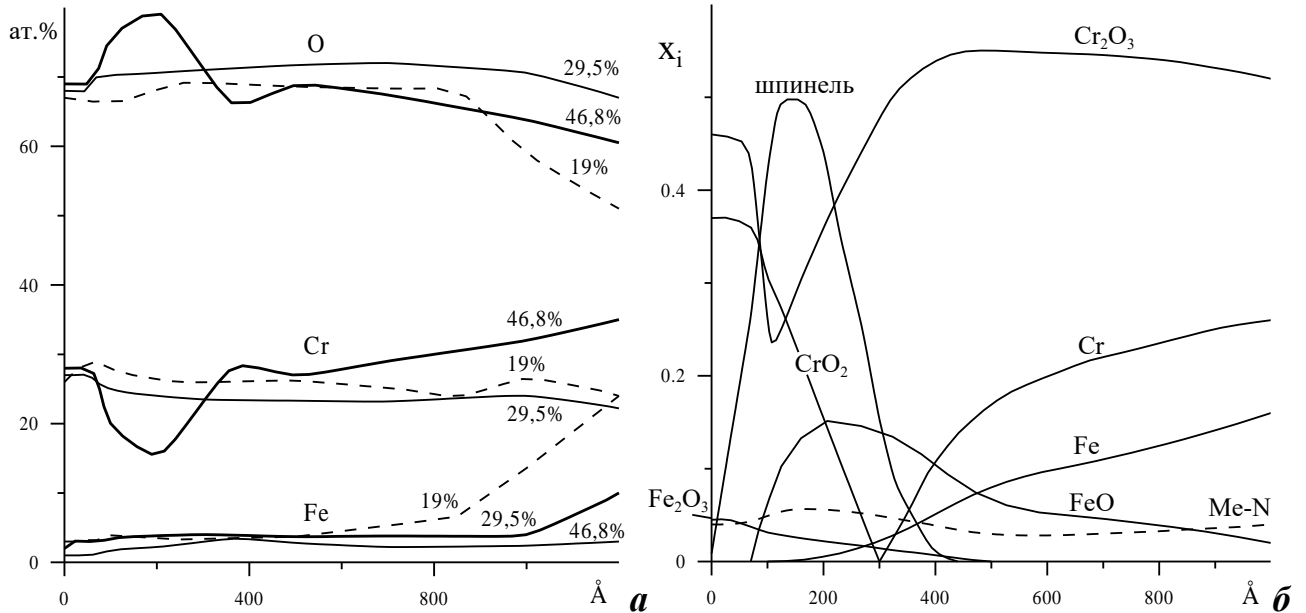


Рис. 2.5 – Экспериментальное *а)* распределение элементов – O, Cr, Fe по глубине окалина на сплавах Fe-Cr (с 19; 29,5; 46,8 ат. % Cr) и *б)* содержание компонентов по глубине покрытия на сплаве Fe-29,5%Cr -воздух.

Обнаруженное в эксперименте присутствие CrO_2 (рис.2.5, б) зафиксировано методом РФА и в исследовании [411]. Это вряд ли вызвано ионным травлением [431], так как образование CrO_2 термодинамически обосновано (рис. 2.4), что, вероятно, связано со стабилизацией CrO_2 в твердом растворе.

Сравнительный анализ расчётных и экспериментальных данных

Экспериментальные исследования подтвердили предсказанную термодинамическими расчетами последовательность смены фазовых слоев от внешних оксидных к внутренним зонам окисления и азотирования. В то же время, наблюдались и отличия экспериментальных данных от результатов расчетов:

1) Экспериментальные данные по составу окалин на сплаве Fe-29,5%Cr (рис. 2.5, б), ближе к расчётным данным для сплава с 50%Cr (рис. 2.4, в), чем для сплавов с 20%Cr. Это связано с эффектом стабилизации концентрации хрома на поверхности сплавов на уровне 30%, независимо от его исходной концентрации в

сплаве, что не учитывалось в базовом варианте модели, где использовалось линейное приближение.

2) Расхождение расчётных и экспериментальных данных наблюдается и по содержанию нитридов. Экспериментальное содержание нитридов ниже расчётного, и, кроме того, нитриды в эксперименте распределены по всей глубине окалин (рис. 2.5, б), а не локализованы в области IV (рис. 2.4, в).

Наблюдаемое расхождение расчётных и экспериментальных данных, вероятно, связано с наличием неравновесности в условиях эксперимента вследствие того, что на начальных стадиях окисления сегрегация хрома и образование новых фаз в слоях окалина приводит к смене механизма образования окалина и препятствует установлению стационарных диффузионных потоков ионов через слои окалина. В расчётах предполагалось, что диффузионные потоки стационарны и распределение элементов по всей глубине окалина близко к линейному.

Анализ различий экспериментальных данных и результатов расчётов позволил предположить последовательность высокотемпературного окисления сплавов Fe-Cr:

а) на начальном этапе окисления сегрегация хрома на поверхность сплавов сопровождается преимущественным образованием оксидов хрома Cr_2O_3 и CrO_2 ;

б) затем кислород диффундирует через слои оксидов хрома в глубь, приводя к образованию на границе окалина со сплавом слоя FeO и $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, который является барьером для ионов хрома, но пропускает ионы железа к поверхности окалина;

в) накопление хрома под слоем FeO приводит к образованию шпинели и Cr_2O_3 ;

г) параллельно с окислением протекает более медленный процесс азотирования с образованием слоя нитридов хрома (внутреннего азотирования).

Для уточнения результатов расчётов и согласования их с экспериментальными данными по составу окалин дополнительно проводились расчёты, в которых учитывались экспериментальные особенности распределения хрома и азота в окалине, и в качестве исходных данных использовалось экспериментальное распределение элементов в окалине, а не линейные приближения. Однако такое изменение условий расчётов не привело к улучшению совпадения расчётов и эксперимента.

2.3.3.3. Окалины на сплавах Fe₇₀Cr₁₅B₁₅, Fe₇₀Si₁₅B₁₅, Fe-Mo

Анализ поверхностных слоев на сплаве Fe₇₀Cr₁₅B₁₅

Для системы «Fe₇₀Cr₁₅B₁₅– воздух» рассчитывались зависимости равновесных составов окалин от содержания воздуха (массовой доли – $m_{\text{газ}} / M$) (рис. 2.6, а), а также проводились экспериментальные исследования составов покрытий на Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ (рис. 2.6, б) (методики описаны в п.2.3.3.2) [402]. Исследовались образцы сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ площадью 1см², вырезанные из аморфной ленты, полученной по стандартной технологии закалкой из расплава (T = 1623 K) на металлическом барабане на воздухе.

Окисление сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ было менее продолжительным, чем сплавов Fe-Cr, поэтому слой окалины на сплаве Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ на порядок тоньше, чем на сплавах Fe-Cr. Результаты расчётов (рис. 2.6, а) и экспериментальные данные (рис. 2.6, б) позволили оценить закономерности образования слоев окалин на сплаве и выявить влияние легирования бором на закономерности формирования оксидных слоев. Из результатов расчётов (рис. 2.6, а) следует, что на сплаве Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ от поверхности вглубь сплава можно ожидать формирования следующих слоев:

- область I (внешние слои) – твёрдый раствор Cr₂O₃-Fe₂O₃, шпинель (Fe,Cr)₃O₄, B₂O₃ и CrO₂;
- область II (промежуточные слои) – FeO, B₂O₃ и (Fe,Cr)₃O₄;
- область III (внутренние слои) – продукты внутреннего окисления и азотирования (Cr₂O₃ и BN).

При окислении сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅, в отличие от сплавов Fe-Cr, на начальном этапе образуются оксиды бора, хрома и железа, а в процессе внутреннего азотирования образуется BN, а не нитриды хрома, как в сплавах Fe-Cr.

Экспериментальные результаты (рис. 2.6, б) по составу слоев покрытий на сплаве Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ отличаются от результатов расчётов в следующем:

а) Распределение борсодержащих фаз: нитрид бора, бориды железа и хрома обнаружены по всей глубине окалины, а не локализованы в приграничной со сплавом области, что, вероятно, связано с сегрегацией бора [416] и с образованием боридов и

BN в процессе охлаждения расплава и аморфизации образцов в процессе получения аморфной ленты и не связано с окислением;

б) Распределение железа: железо обнаружено по всей глубине окалина, а не только на границе «окалина-сплав», что свидетельствует о незавершенности процесса окисления и значительном отклонении его от равновесия.

Наблюдаемые различия объясняются кинетическими факторами: различием в скоростях окисления и диффузии компонентов сплава. Вследствие этого формирующиеся слои, по-видимому, имеют структурную и фазовую неоднородность, большое количество сосуществующих фаз и выделений в виде протяженных пластин, ориентированных перпендикулярно поверхности [394, 411]. Также образуются «островки» термодинамически нестабильных фаз, которые не успели прореагировать за время окисления.

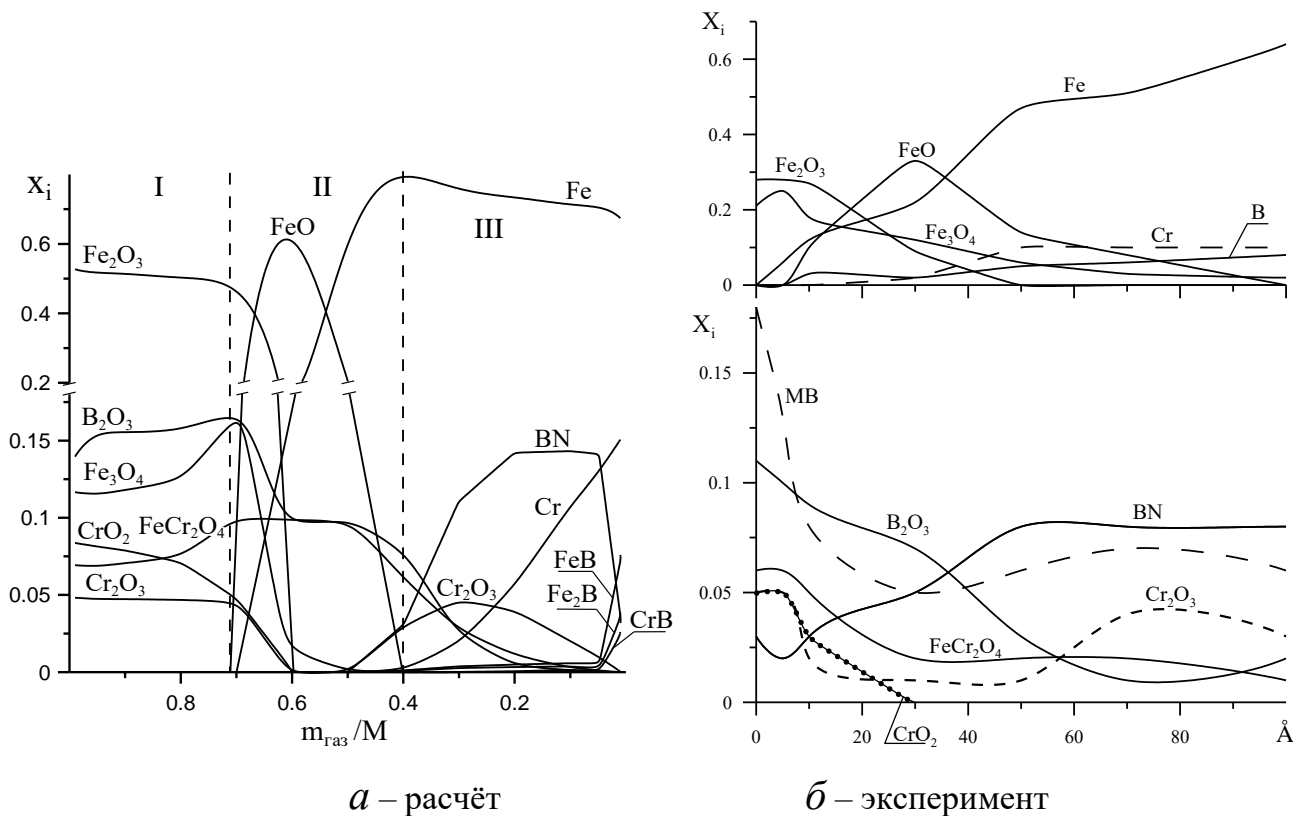


Рис.2.6 – Содержание компонентов в конденсированной фазе – x_i (мол. доли) при $T = 1473 \text{ K}$ в зависимости от массовой доли воздуха в системе « $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ -воздух»:

а) расчёт; б) эксперимент (M – Fe, Cr).

Анализ поверхностных слоев на $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$

Для расплава $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ в инертной атмосфере с примесями воздуха был проведен термодинамический анализ состава поверхностных слоев в зависимости от глубины (при фиксированной температуре 1473 К) и от температуры расплава (в интервале 1073–2023 К) (рис. 2.7). При расчётах задавалось соотношение m_S/m_G (в %), где m_G – масса компонентов защитной атмосферы, а m_S – масса сплава $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$. Результаты термодинамического анализа были сопоставлены с экспериментальными данными по аномалиям вязкости расплава [432].

В результате расчётов было показано, что при температуре 1473 К в слоях на границе с газом ($m_S/m_G \rightarrow 0$) преимущественно образуется оксид Fe_3O_4 , содержащий FeSiO_3 , FeO и B_2O_3 (рис. 2.7, а). Глубже расположены слои внутреннего окисления на основе FeO , содержащие FeSiO_3 , B_2O_3 и SiO_2 с BN . Прилегающая к сплаву область содержит силициды Fe_3Si , FeSi , бориды Fe_2B , FeB и нитрид BN .

Анализ температурных изменений состава плёнки проводился для интервала температур от 1073 до 2023 К. Выше 1500 К вблизи границы с газовой фазой ($m_S/m_G = 5\%$) при нагреве растёт содержание FeO , FeSiO_3 и снижается – B_2O_3 . В более глубоком слое ($m_S/m_G = 8\%$, рис. 2.7, б), повышение температуры приводит к существенному снижению концентраций SiO_2 и B_2O_3 и росту количества FeSiO_3 . С повышением температуры содержание нитрида в этом слое уменьшается, и он полностью исчезает вблизи 1320 К. В слоях с малой концентрацией элементов газовой фазы ($m_S/m_G = 45\%$) с повышением температуры содержание оксида SiO_2 и нитрида BN уменьшается до полного исчезновения вблизи температур 1900 К и 1650 К, соответственно.

В отличие от систем «Fe-Cr-воздух» и « $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ -воздух» для расплавов $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ экспериментальные исследования составов покрытий не проводились. Однако для сплава $\text{Fe}_{76.1}\text{Si}_{13.8}\text{B}_{6.1}\text{Nb}_3\text{Cu}$, полученного закалкой расплава от 1673 К методом РФЭС было зафиксировано наличие оксидов Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 , B_2O_3 , SiO_x и нитрида BN в тонком поверхностном слое (~10 нм) [433]. Кроме того, была проанализирована имеющаяся экспериментальная информация о химических превращениях и распределении элементов на границе сплавов системы Fe-Si-B с газовой фазой при высоких температурах. Так на сплавах $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ обнаружены оксидные пленки [434], на внешней поверхности которых содержалась смесь оксидов железа, а внутри оксиды SiO_2 и B_2O_3 . В работе [435] при непрерывном нагреве сплава

$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ в вакууме до температуры 1473 К в твердом и жидком состояниях на его поверхности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии обнаружены силициды и бориды железа, а также продукты взаимодействия расплава с остаточной атмосферой, такие как оксиды железа, кремния и бора. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные согласуются с результатами расчётов по составу компонентов в слоях и по их распределению по глубине покрытия.

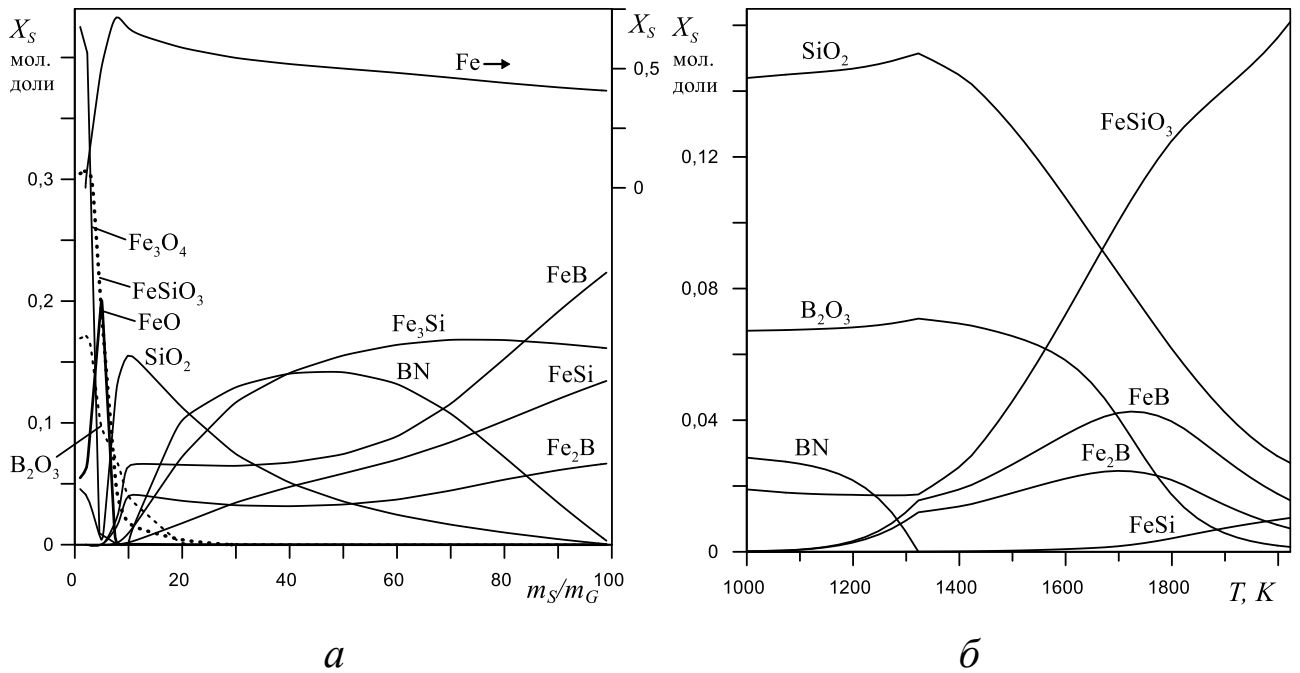


Рис. 2.7 – Содержание конденсированных компонентов X_S (мол. доли) в системе « $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ – газ»: а) при температуре 1473 К в зависимости от соотношения m_S/m_G , б) температурная зависимость X_S в слое плёнки, с соотношением $m_S/m_G = 8\%$.

Изменения составов поверхностных пленок на поверхности расплавов $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ с ростом температуры (рис. 2.7, б) должны приводить и к изменениям поверхностных свойств расплавов. Экспериментально исследовались изменения только одного свойства – вязкости расплава $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$. Вязкость оценивалась по политермам декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавом в области температур 1450-1950К (рис. 2.8, Бельтюков А.Л.) [432].

В опыте с одной торцевой поверхностью трения (рис. 2.8, а) на политермах декремента затухания наблюдались anomalously резкие изменения значений вблизи 1800 К при нагреве и 1580 К при охлаждении расплава. В опыте с двумя торцевыми

поверхностями трения, то есть с крышкой на верхней границе расплава (рис. 2.8, б), температурные зависимости декремента затухания имели монотонный характер без каких-либо особенностей.

Различие в поведении декремента затухания при разных граничных условиях на верхней границе расплава является следствием пленочных эффектов. В опыте с одной торцевой поверхностью трения (верхняя граница расплава свободна) на поверхности образца, по-видимому, присутствует оксидная вязкая пленка, что и приводит к завышенным значениям декремента затухания. При нагреве расплава пленка меняется за счет изменения количества и/или состава входящих в неё соединений. Эти процессы приводят к смене граничных условий на верхней границе расплава и вызывают существенное изменение значений декремента затухания.

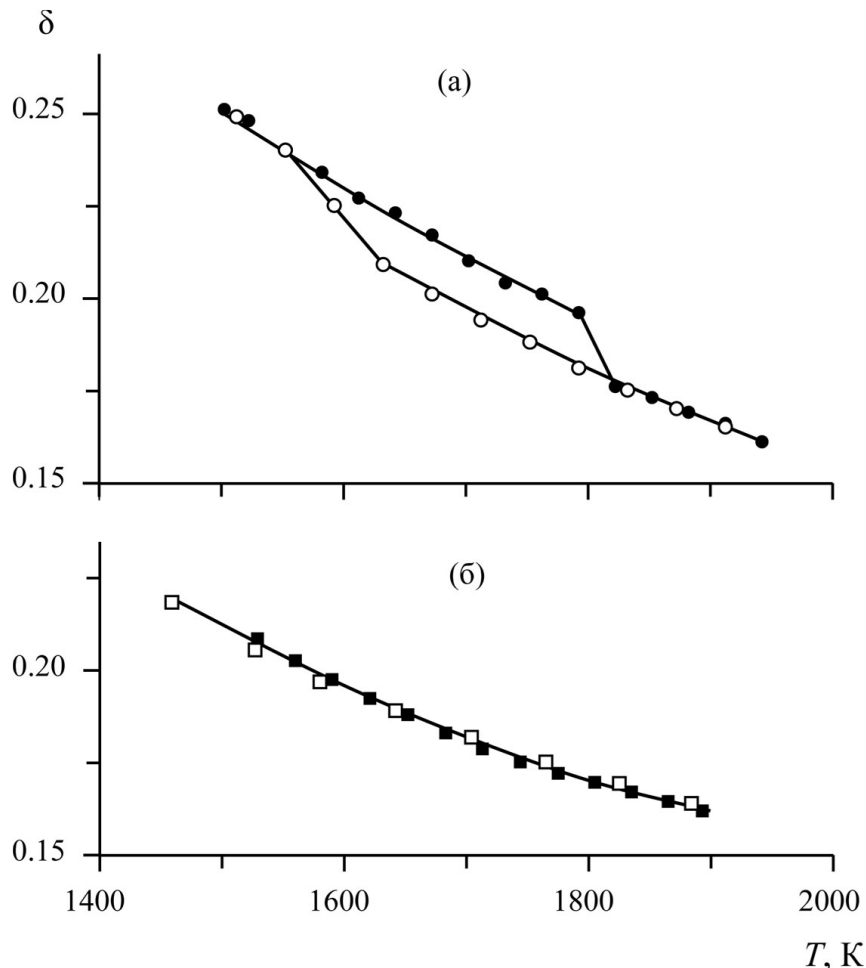


Рис. 2.8 – Температурные зависимости логарифмического декремента затухания крутильных колебаний тигля с жидким сплавом $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ в опытах без крышки а) и с крышкой б) на верхней границе расплава.

Согласно результатам термодинамического анализа (рис. 2.8), повышение температуры приводит к распаду нитрида бора (выше 1650 К) и снижению содержания оксида кремния (выше 1500 К) вплоть до его полного исчезновения при 1900 К. Температурный интервал наиболее интенсивного уменьшения доли оксида SiO_2 (1600 – 1800 К) в конденсированной фазе по данным термодинамического анализа согласуется с температурой резкого снижения значений декремента затухания при измерении вязкости расплава в режиме нагрева (рис. 2.8, *a*). Следовательно, в диапазоне температур 1600 – 1800 К в вискозиметрическом эксперименте на верхней границе расплава $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ происходит разрушение (при нагреве) или образование (при охлаждении) вязкой поверхностной пленки, основным компонентом которой является SiO_2 , что и приводит к аномалиям декремента затухания (рис. 2.8, *a*).

Обнаруженная корреляция между составом поверхностных слоев и аномальным поведением вязкости расплава находится в полном соответствии с данными, полученными для других борсодержащих металлических систем Co-B [436, 437], Fe-B [438] и Fe-B-Si [439]. Во всех указанных случаях гистерезис на температурных зависимостях декремента затухания объясняется трансформацией фазового состава поверхностных пленок при нагреве и охлаждении, что подтверждает общий характер выявленного механизма.

Анализ поверхностных слоев на сплавах Fe-Mo

Молибден (в форме ферромолибдена) относится к числу важнейших легирующих элементов сталей. Его присутствие обеспечивает измельчение зерна, повышает устойчивость к перегреву, расширяет технологический диапазон термообработки, а также способствует улучшению прокаливаемости и механических характеристик. В бинарных сплавах Fe-Mo (до 30% Mo) наблюдается замедленное окисление вплоть до температур ~ 1273 К [440], что связывают с образованием при окислении оксидов молибдена, которые препятствуют миграции ионов [441]. Превышение температуры 1273 К инициирует процесс катастрофического окисления, причиной которого является образование легкоплавких эвтектик MoO_3 с оксидами некоторых металлов [399]. Растворение защитных оксидных слоев в таких эвтектических расплавах приводит к полной утрате покрытием защитных свойств.

Изучение закономерностей формирования оксидных пленок на сплавах Fe-Mo осуществлялось с использованием двух взаимодополняющих подходов: термодинамического анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии (РФЭС) [442].

Термодинамический анализ составов окалин в системе «сплав-воздух» выполнялось на сплавах $Fe_{1-x}Mo_x$ ($x = 8,32; 42; 72$, ат.% Mo) при температуре 873 К и давлении 1 атм. Предполагалась возможность образования идеального твердого раствора компонентов окалина. Сложные железо-молибденовые оксиды и интерметаллиды в расчётах не учитывались.

Экспериментальная часть заключалась в окислении образцов тех же составов в воздушной атмосфере при 873 К с последующим анализом поверхностных слоев методом РФЭС. Процедуры подготовки образцов, получения и обработки спектров были аналогичны тем, которые применялись для сплавов Fe-Cr (п. 2.3.3)

Сплав Fe-Mo (8,3 ат. % Mo). Согласно данным термодинамического анализа (рис. 2.9, а), в равновесных условиях на поверхности сплава формируется оксидная пленка, в которой по глубине можно выделить три характерные области.

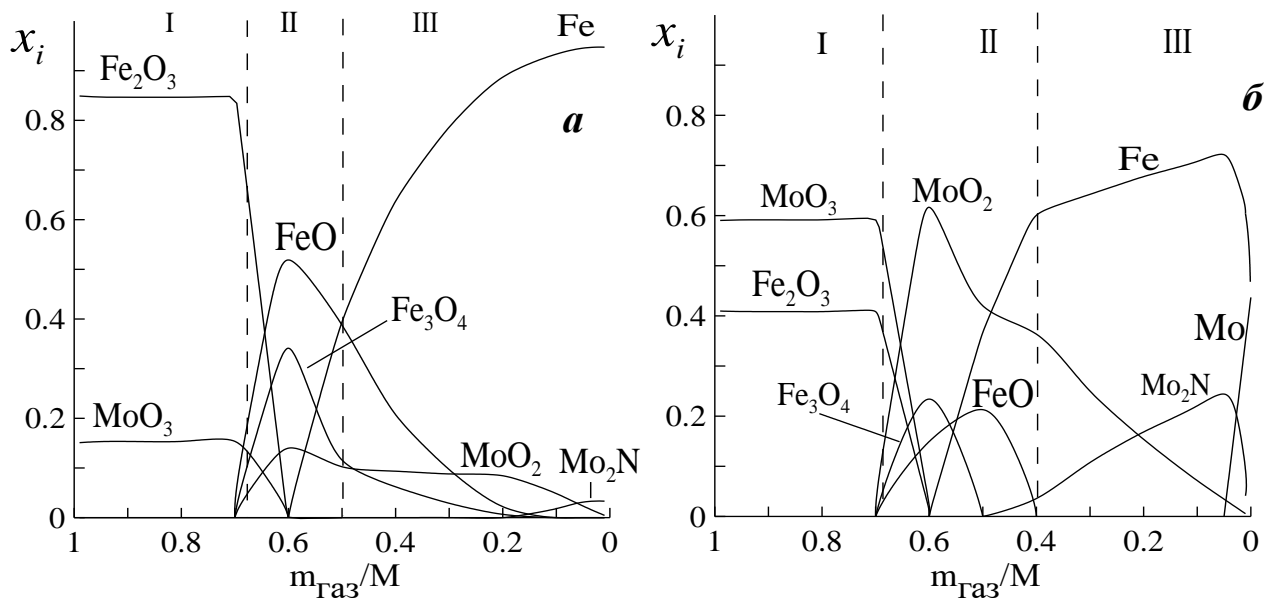


Рис. 2.9 – Содержание компонентов в конденсированной фазе (x_i – мольная доля) при $T = 873$ К в зависимости от массовой доли воздуха $m_{\text{газ}}/M$ в системах:

а) сплав с 8,32 ат. % Mo; б) сплав с 42 ат. % Mo.

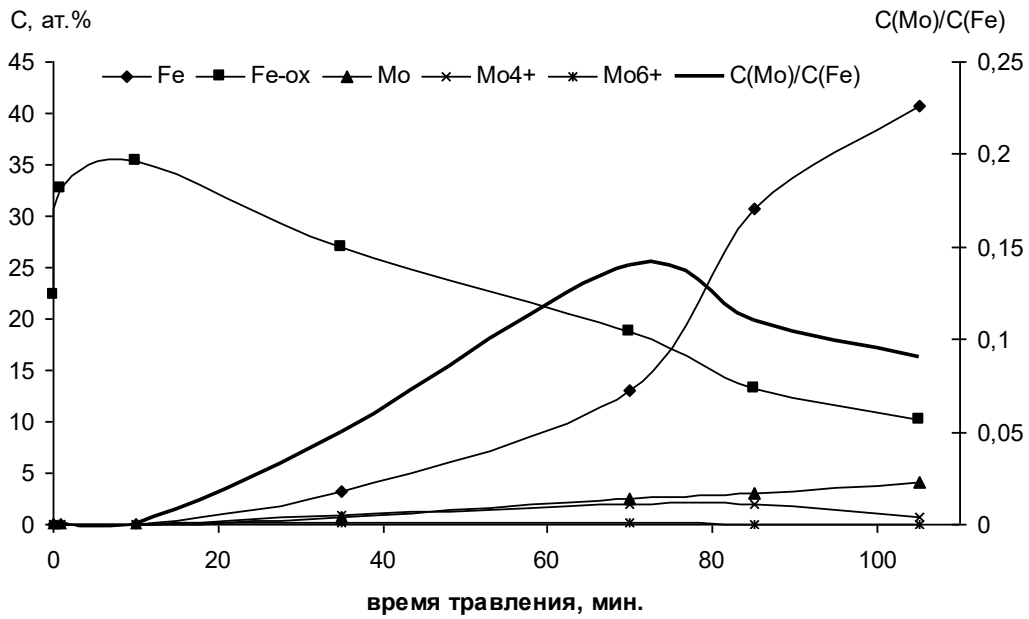
Фазовый состав данных областей близок к наблюдаемому при окислении чистого железа, однако обнаруживает характерные особенности, связанные с присутствием молибдена:

- Область – I (внешний слой) представлена из оксида Fe_2O_3 с добавкой MoO_3 ;
- Область II (промежуточный слой) содержит твердый раствор на основе FeO с примесью других оксидов железа и MoO_2 ;
- Область III (внутренний слой) состоит из неокисленного железа, оксида MoO_2 с примесью оксидов железа и нитрида Mo_2N .

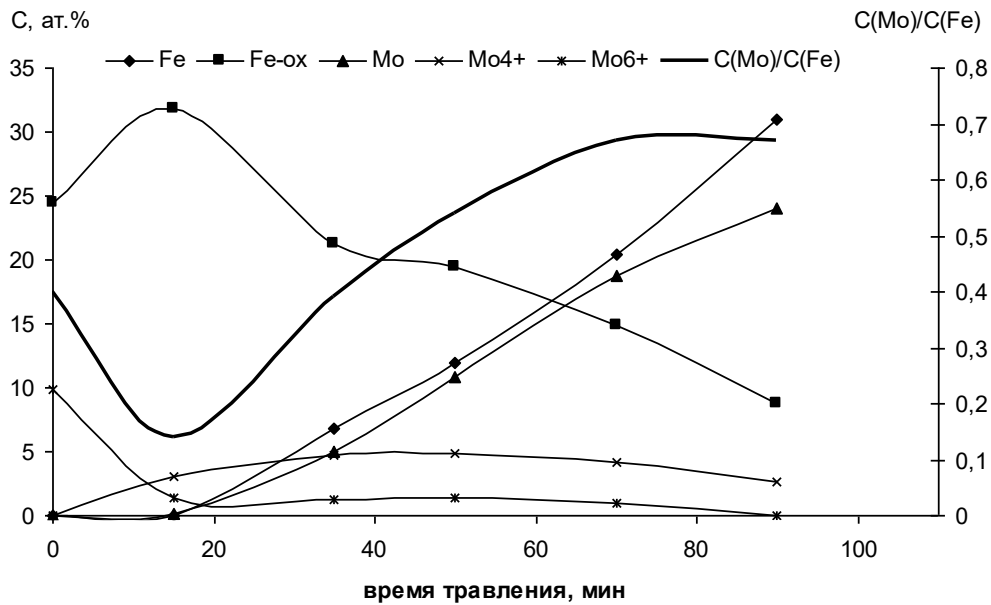
Анализ экспериментальных данных для сплава Fe-8,3 ат.% Mo (рис.2.10, *a*) показал, что при 873 К на поверхности сплава формируется слой гематита (Fe_2O_3) толщиной порядка 1 нм. Под ним расположен слой, близкий по составу к нестехиометрическому Fe_3O_4 , в котором соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ убывает с глубиной.

Трансформация состава завершается формированием слоя на основе вюстита FeO с преобладанием Fe^{2+} . Молибденсодержащие фазы выявляются лишь на глубине, превышающей 30 нм, и присутствуют в двух состояниях Mo^{4+} (в составе MoO_2) и Mo^0 . По мере приближения к границе «окалина–сплав» доля металлического Mo^0 возрастает. Азот присутствует в окалине в количестве не более 2 ат.% только до глубины 35 нм, то есть до появления области оксидов молибдена.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое распределение соединений железа (рис.2.10, *a*) близко к термодинамическому прогнозу (рис.2.9, *a*). Отсутствие оксидов молибдена в верхних слоях окалины в экспериментальных данных свидетельствует о кинетических ограничениях, препятствующих достижению равновесного состояния в условиях эксперимента. Данное расхождение может быть объяснено совокупностью факторов. Во-первых, молибден не встраивается в структуру магнетита, что затрудняет его диффузию через слой Fe_3O_4 к поверхности [443]. Во-вторых, высокая летучесть оксида молибдена MoO_3 при температурах окисления препятствует его накоплению на поверхности окалины.



а



б

Рис. 2.10 – Распределение компонентов в окалинах сплавов Fe-Mo при $T = 873$ в сплавах: а) 8,32 ат. % Mo, б) 42 ат. % Mo.

На сплавах Fe-Mo (42 ат.% Mo) термодинамический анализ распределения компонентов в слоях окалины представлен на рисунке 2.9, б. Согласно расчетам, возможно формирование трехслойной структуры:

Область I (внешний слой) состоит из MoO_3 и Fe_2O_3 .

Область II (промежуточный слой) состоит из оксида MoO_2 с примесью FeO и Fe_3O_4 .

Область III (внутренний слой) – неокисленное железо с примесью Mo_2N и MoO_2 .

Экспериментальные данные (рис. 2.10, б) показали, что относительное содержание молибдена в окалине ниже, чем в объеме сплава. Однако, в отличие от

сплава с 8,3%Mo, на поверхности формируется слой, обогащенный MoO₃. Глубже в окалине расположен слой MoO₂, в котором, вероятно, присутствуют также промежуточные оксиды молибдена Mo₉O₂₆, Mo₄O₁₁.

Распределение катионов железа по глубине окалины: Fe³⁺ → Fe^{3+,2+} → Fe²⁺ → Fe⁰ соответствует последовательности слоев: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ (переменного состава) → FeO → Me, что согласуется с термодинамическими данными. Обнаруженное по всей глубине окалины сосуществование катионов Mo⁶⁺ и Mo⁴⁺ по всей глубине окалины позволяют предположить, что в результате окисления интерметаллидов Fe₂Mo или FeMo в исходном сплаве образуются многокомпонентные оксиды, близкие по составу к Fe₂(MoO₄)₃ вблизи поверхности и к Fe₂MoO₄ и FeMoO₃ на глубине окалины.

Экспериментально установлено, что толщина окалины на сплаве с 42% Mo существенно меньше, чем на сплаве с 8,3% Mo. Кроме того, в отличие от термодинамического прогноза (рис. 2.9, б), азот в составе окалины экспериментально не обнаружен.

Сравнение термодинамических и экспериментальных данных показывает, что повышение концентрации молибдена в сплаве способствует формированию более тонкой и плотной окалины с повышенными барьерными характеристиками, препятствующими диффузии азота.

Таким образом, послойный термодинамический анализ (рис. 2.9) в сочетании с РФЭС (рис. 2.10) позволил оценить фазовый состав слоев, образующихся при окислении на воздухе сплавов Fe-Mo (8,3; 42 и 72 ат. % Mo) и установить следующие закономерности изменения составов окалины по глубине:

1) Распределение соединений железа по глубине окалины для всех сплавов близко к равновесному. Внешний слой окалины – Fe₂O₃, ниже – смешанные оксиды (вблизи поверхности Fe₂O₃-Fe₃O₄, глубже Fe₃O₄-FeO), прилегающий к металлу слой содержит преимущественно FeO и неокисленное железо. Превышение расчётного содержания MoO₃ над экспериментальным для сплава с 8,3 ат. % Mo обусловлено испарением оксида молибдена и замедленной диффузией молибдена через слои окалины.

2) Промежуточные слои, обогащенные оксидами молибдена, являются диффузионным барьером, препятствующим диффузии молибдена на поверхность, а кислорода и азота в глубь окалины. Этим объясняется отсутствие экспериментально

наблюдаемых зон внутреннего окисления и азотирования, предсказываемых равновесной моделью.

3) С ростом содержания молибдена в сплаве толщина окалины уменьшается, что, вероятно, связан с высокими барьерными свойствами оксидов, содержащих Mo^{4+} .

4) Концентрация молибдена в окалине во всех случаях ниже, чем в объеме сплава. Это обусловлено: диффузионными затруднениями при транспорте молибдена через оксидные слои и летучестью оксидов молибдена.

2.3.4. Выводы

1. Разработана оригинальная методика прогнозирования состава слоёв покрытий, образующихся при высокотемпературном взаимодействии в системе «газ – твердое тело», базирующаяся на предложенной термодинамической модели «многослойных структур», в которой покрытие представляется набором параллельных слоев с постоянной в пределах слоя концентрацией элементов и градиентом состава при переходе между слоями (линейное или параболическое начальное приближение). Каждый слой рассматривается в качестве локально равновесной подсистемы, в которой можно проводить независимые термодинамические расчеты равновесного состава. Методика позволяет учитывать формирование как внешних конденсационных слоев, так и внутренних диффузионных слоев.

2. Проведена апробация модели на широком круге объектов: металлы Fe, Cr, бинарные сплавы Fe-Cr, Fe-Mo, многокомпонентные сплавы $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{15}\text{V}_{15}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{V}_{15}$ и другие модельные составы. Для каждого объекта выполнено термодинамическое моделирование послойного состава оксидных слоев, формирующихся при варьировании температуры и состава газовой среды.

3. Выполнена верификация модели путем сопоставления расчетных данных с известными литературными данными о фазовом составе окалины, с результатами собственных экспериментальных исследований и литературных данных для сплавов Fe-Cr, Fe-Mo и $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{15}\text{V}_{15}$, а также с данными по аномалиям вязкости расплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{V}_{15}$ в интервале 1600–1800 К.

Установлено качественное согласие расчетных и экспериментальных данных: предсказанные моделью наборы фаз и последовательность их смены по глубине покрытия, в основном, соответствуют литературным и экспериментальным данным для исследованных систем.

4. Выявлены возможные причины расхождения между расчетными и экспериментальными оценками составов слоёв. Наиболее существенными причинами отклонений являются следующие:

- различия в скоростях окисления и диффузии компонентов сплава;
- влияние микроструктуры формирующихся слоев на механизм окалинообразования и диффузионные потоки;
- упрощения модели (предположение о линейном распределении концентраций, отсутствие учета лимитирования скоростей реакций).

Указанные факторы обуславливают неоднородность фазового состава реальных окалин, появление протяженных выделений фаз, ориентированных перпендикулярно поверхности, и «островков» метастабильных фаз, не успевших прореагировать за время эксперимента.

Дополнительные погрешности, связанные с точностью термодинамических данных и отклонением реальных условий от равновесных, будут рассмотрены далее в Главе 3.

6. Обоснована применимость методики послойного термодинамического анализа как эффективного инструмента прогнозирования фазового состава покрытий в системах «газ – конденсированное тело» при температурах, обеспечивающих приближение к равновесию. Апробация на системах Fe-Cr, Fe-Cr-B, Fe-Si-B и Fe-Mo подтвердила её предсказательные возможности в отношении последовательности формирования слоев. Выявленные расхождения между расчетными и экспериментальными результатами служат источником информации о вкладе кинетических факторов (диффузия, сегрегация, летучесть) и позволяют наметить пути дальнейшего уточнения модели.

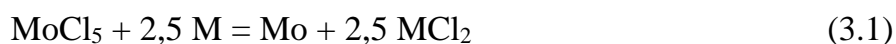
Глава 3. Термодинамика осаждения покрытий на основе Mo, Ta, Hf

Как было показано в литературном обзоре (глава 1), одним из основных типов исходных реагентов для высокотемпературного осаждения покрытий на основе тугоплавких элементов (Mo, Hf, Ta, Re) являются галогениды. По совокупности физико-химических свойств и доступности наиболее удобны для практического использования следующие соединения: TaBr₅, TaCl₅, HfCl₄, HfBr₄, HfI₄, MoCl₅, ReCl₅, ReCl₃, ReBr₃. В качестве компонентов, обеспечивающих формирование боридных, карбидных и силицидных покрытий, целесообразно применение галогенидов бора, углерода и кремния: BCl₃, BBr₃, CCl₄, SiCl₄, SiBr₄. В главе 1 также были рассмотрены подходы к снижению температуры осаждения покрытий путем восстановления галогенидов водородом, металлами (Cd, Zn, Al, Na, K и т.д.) и субхлоридами AlCl_x. В настоящей главе основное внимание уделяется выбору и обоснованию наиболее оптимальных вариантов осаждения тугоплавких покрытий, преимущественно без использования водорода в качестве восстановителя.

3.1. Термодинамика газофазного восстановления MoCl₅ кадмием (цинком)

Как показано в литературном обзоре (п. 1.5.1), использование бромсодержащих соединений для осаждения молибдена затруднительно в силу их физико-химических свойств: пентабромид молибдена метастабилен, MoBr₄ термически неустоек выше 413 К, а низшие бромиды MoBr₂ и MoBr₃ обладают недостаточной летучестью, что неудобно для практического использования.

В связи с этим в качестве исходного реагента был выбран пентахлорид молибдена MoCl₅, а в качестве восстановителей — кадмий и цинк [444, 445, 446]. Общее уравнение реакции восстановления галогенида в системах MoCl₅ – Cd, MoCl₅ – Zn имеет вид:



где M – Cd, Zn. Согласно стехиометрии, на один моль хлорида молибдена необходимо 2,5 моля металла-восстановителя.

Термодинамическое моделирование равновесного состава в указанных системах выполнялось с использованием корректировки термодинамических свойств по методике, описанной в п.2.2. Это позволили повысить достоверность расчетов и улучшить согласование данных по сравнению с ранее проведенными расчетами [445].

При расчетах использовались параметры, максимально приближенные к условиям в проточном реакторе при проведении процессов осаждения:

- общее давление в реакционном пространстве $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па, парциальные давления исходных компонентов не более 100 Па каждый;
- температура системы T варьировалась от 600 до 1200 К с шагом 10 град;
- в состав системы включалась медь как материал подложки;
- мольное соотношение исходных компонентов – $(Cu + He) / (MoCl_5 + M) = 1 / 10^{-3}$, где M – Cd, Zn; соотношение Cl/M задавалось от 1 / 10 до 10 / 1;
- наличие неравновесности процесса (постоянный поток реагентов в зону реакции) учитывался принудительной фиксацией концентраций MCl_5 и M^* в системе на уровне не менее 10% от исходных;
- учитывалось наличие примесей кислорода 10^{-4} мол. %, которые могут адсорбироваться на подложке и на стенках реакционной камеры или находиться в виде примесей кислорода в инертном газе и в исходных реагентах (оксихлориды и оксиды Mo);

В расчетах учитывались следующие компоненты газовой фазы: O, O₂, Cl, Cl₂, Cl₂O, ClO₂, Cu, Cu₂, CuO, CuCl, CuCl₂, Cu₂Cl₂, Cu₃Cl₃, Cu₄Cl₄, Cu₅Cl₅, Zn, ZnO, Zn₂O, ZnCl, ZnCl₂, Cd, Cd₂, CdO, CdCl, CdCl₂, Cd₂Cl₄, Mo, MoO, MoO₂, MoO₃, MoOCl, MoO₂Cl₂, MoO₂Cl, MoOCl₂, MoOCl₃, MoOCl₄, MoCl, MoCl₂, MoCl₃, MoCl₄, MoCl₅, MoCl₆, и конденсированные вещества: Cu, Cu₂O, CuO, CuCl, CuCl₂, Zn, ZnO, ZnCl₂, Cd, CdO, CdCl₂, Mo, MoO₂, MoO₃, MoOCl₂, MoO₂Cl₂, MoOCl₃, MoOCl₄, MoCl₂, MoCl₃, MoCl₄, MoCl₅. Необходимые для расчётов термодинамические свойства веществ брались из базы данных программы АСТРА, основу которой составляет информация, приведенная в справочнике [103]. Анализ полноты и достоверности термодинамических данных по разработанной в п. 2.2 методике проводился для всех конденсированных компонентов каждой из систем MoCl₅ – Cd и MoCl₅ – Zn.

На основании расчётных данных о равновесных составах при фиксированных соотношениях исходных реагентов Cl/M формировались температурные зависимости равновесных концентраций компонентов. Затем, на основании анализа полученных результатов, определялись области существования компонентов конденсированной фазы в зависимости от состава и температуры.

Результаты термодинамического анализа системы MoCl₅ - Cd

На рисунке 3.1 представлены результаты расчёта равновесного состава газовой фазы в системе MoCl₅ - Cd при стехиометрическом соотношении реагентов Cl / Cd = 2 / 1. Пунктирными линиями на рисунке указаны, также, температурные интервалы стабильности конденсированных фаз, в которых набор компонентов конденсированной фазы изменяется. Расчёты, представленные на рисунке 3.1, а, были выполнены ранее [445], а затем, была проведена корректировка термодинамических свойств исходных компонентов по методике п.2.2, что позволило выполнить уточненные расчеты, результаты которых приведены на рисунке 3.1, б.

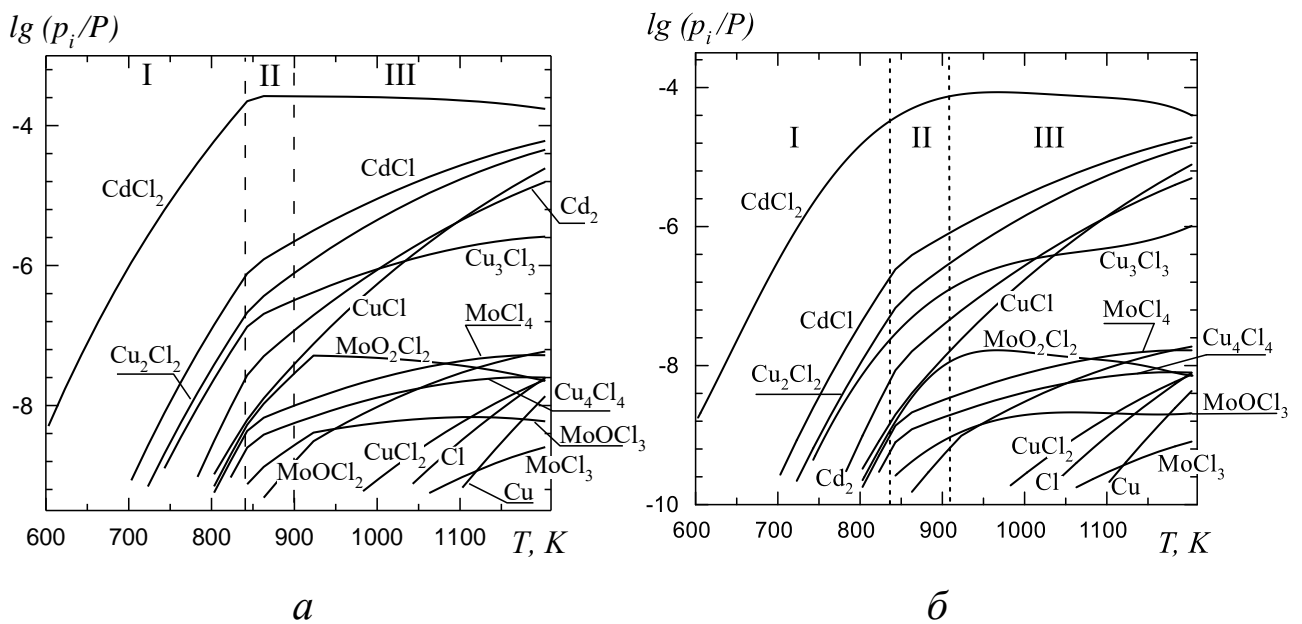


Рис. 3.1 – Температурная зависимость равновесного состава газовой фазы (p_i/P – отношение парциального давления компонента к общему) в системе MoCl₅ – Cd при Cl/Cd = 2 / 1.

а) по данным [445], б) с корректировкой по методике п.2.2.

Пунктирные линии – границы областей стабильности конденсированных компонентов: I – Mo, MoO₂, CdCl₂, II – Mo, MoO₂, III – Mo.

Применение корректировки данных привело к небольшим изменениям положения и ширины областей стабильности конденсированных компонентов, а также изменило ход концентрационных зависимостей газофазных компонентов. Далее рассматриваются только результаты, полученные с корректировкой (рис. 3.1, б).

Согласно результатам (рис. 3.1, б) ниже $T = 835$ К конденсированная фаза на поверхности меди содержит Mo, MoO₂ и CdCl₂, а в газовой фазе доминируют галогениды кадмия и меди. В интервале 840 – 900 К CdCl₂ полностью переходит в газовую фазу, а на подложке остаются Mo и MoO₂. Выше 910 К конденсированная фаза представлена только молибденом, что указывает на возможность формирования чистого покрытия. Удаление кислорода сопровождается образованием летучих оксихлоридов молибдена. В области выше 900К возрастает содержание галогенидов меди, что может привести к травлению подложки, а также галогенидов молибдена, способных стравливать сформированный слой молибденового покрытия.

Анализ результатов изменения составов фаз при различных фиксированных соотношениях исходных реагентов Cl/M (как на рис. 3.1 для соотношения Cl/Cd = 2/1) позволил определить области существования конденсированных компонентов в системе MoCl₅ - Cd в зависимости от соотношения реагентов и температуры (рис. 3.2). Поскольку расчёты (рис. 3.1) проводились с корректировкой исходных данных, то результаты немного отличаются от полученных ранее [445]. Однако для данной системы эти отличия незначительны.

Из представленных на рисунке 3.2 результатов (как и в [445]), следует, что чистый молибден может быть получен во всем исследованном диапазоне Cl / Cd = от 1/10 до 10/1. Однако минимальная температура образования чистого молибдена растёт от ~800 К в области недостатка кадмия относительно стехиометрии до ~1120 К в области избытка кадмия.

При снижении температуры при избытке кадмия наряду с молибденом в покрытии будут соосаждаться сначала примеси MoO₂, а затем Cd и CdCl₂. При недостатке кадмия осаждаются примеси CdCl₂, а затем MoO₂, Cd и CuCl. Образование фаз при стехиометрическом составе реагентов в различных температурных областях было представлено ранее (рис. 3.1). Показательно, что при избытке кадмия наблюдается соосаждение MoO₂, так как кадмий полностью связывает хлор, препятствуя образованию летучих оксихлоридов.

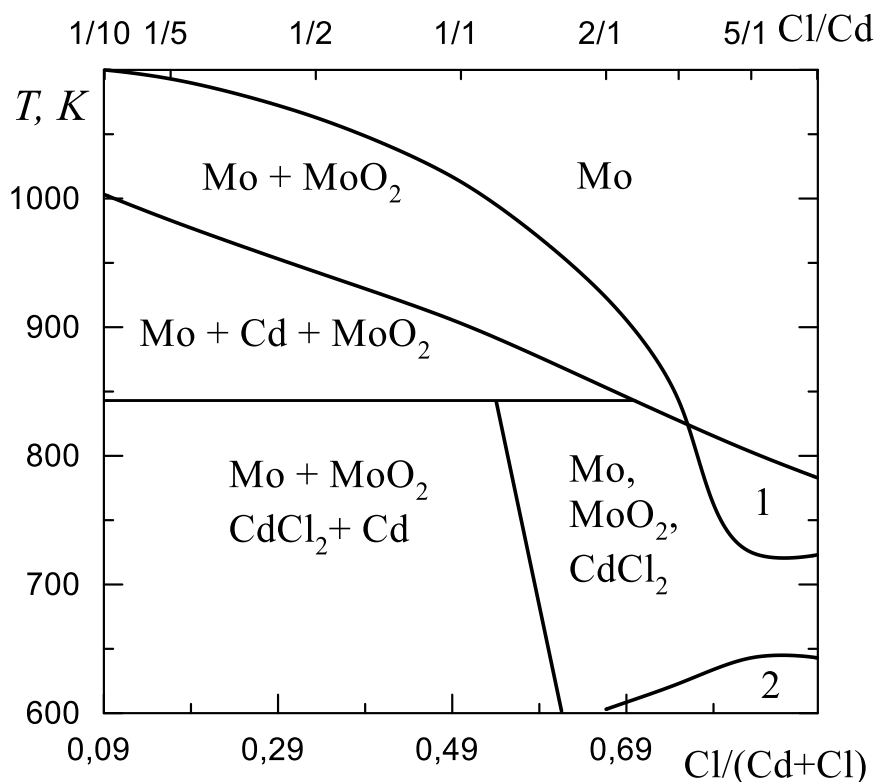


Рис. 3.2 – Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении $MoCl_5$ кадмием: 1 – $Mo, CdCl_2$; 2 – $Mo, MoO_2, Cd, CdCl_2, CuCl$.

С точки зрения организации процесса осаждения чистых молибденовых плёнок важно, что результаты расчётов (рис. 3.2) указывают на наиболее благоприятные условия для осаждения чистого молибдена при относительно низких температурах 800 – 900 К в условиях, близких к стехиометрическим, или при небольшом недостатке кадмия ($Cl/Cd =$ от 2/1 до 10/1). При этом следует учесть, что при уменьшении доли кадмия в системе уменьшается и выход реакции по молибдену. То есть, значительно понижать содержание кадмия нецелесообразно.

Результаты термодинамического анализа системы $MoCl_5 - Zn$

Для системы $MoCl_5 - Zn$ были проведены аналогичные расчёты равновесных составов при фиксированных соотношениях исходных реагентов Cl/M при различных температурах, на основании которых построены области существования конденсированных фаз в системе $MoCl_5 - Zn$ в зависимости от состава и температуры (рис. 3.3). Корректировка исходных данных по методике в п.2.2 привела к уточнению границ областей, содержащих молибден с примесями, по сравнению с [445].

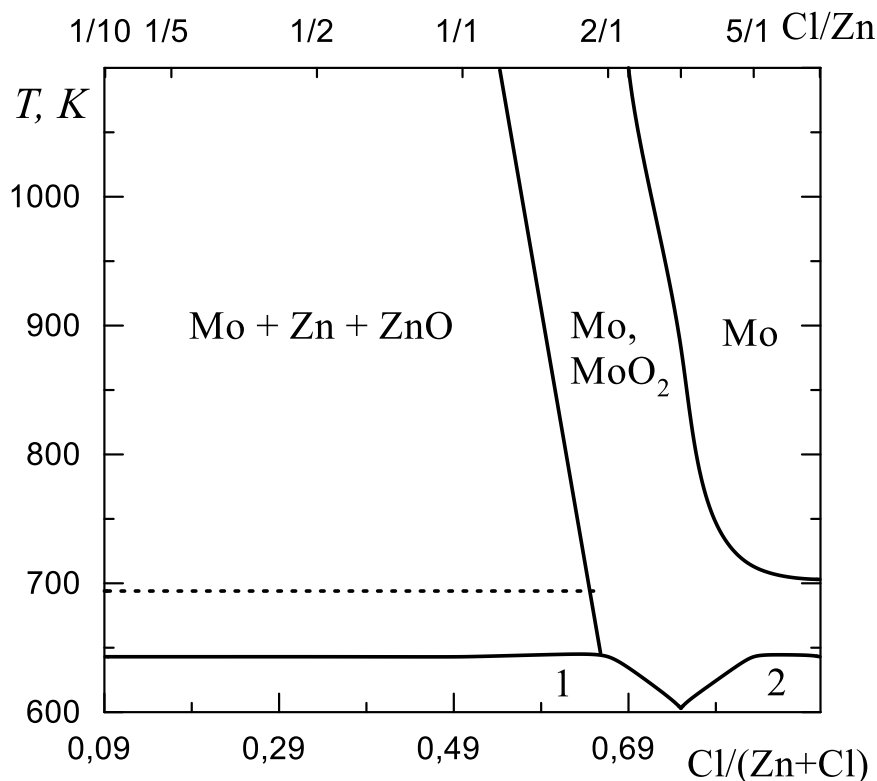


Рис. 3.3 – Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении MoCl_5 цинком: 1 – Mo , Zn , ZnO , ZnCl_2 ; 2 – Mo , MoO_2 , ZnCl_2 , CuCl ; пунктирная линия соответствует переходу $\text{Zn}_{(\text{ТВ})} \leftrightarrow \text{Zn}_{(\text{Ж})}$.

В системе $\text{MoCl}_5 - \text{Zn}$, в отличие от системы $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ (рис. 3.2), при избытке цинка ($\text{Cl}/\text{Zn} < 2/1$) получение чистого молибдена невозможно во всем температурном диапазоне. Во концентрационном интервале $\text{Cl}/\text{Zn} =$ от $1/10$ до $2/1$ молибденовые покрытия при всех расчётных температурах будут содержать примеси цинка, оксидов молибдена и оксидов цинка. Цинк может соосаждаться вместе с молибденом, находясь в виде индивидуальной фазы (ниже 693 K), интерметаллида (ниже 850 K) или конденсируясь в виде расплава. Осаждение однофазных молибденовых покрытий в системе $\text{MoCl}_5 - \text{Zn}$ (рис. 3.3) достижимо при соотношениях $\text{Cl}/\text{Zn} > 5/1$ при температурах выше 700 K . При более высоких температурах молибден может осаждаться при меньшем избытке хлора – $\text{Cl}/\text{Zn} > 2/1$ для $T = 1150 \text{ K}$.

Результаты расчётов равновесных составов систем $\text{MoCl}_5 - \text{Zn}$ показали, что избыток цинка (как и кадмия) подавляет образование оксихлоридов молибдена. Фактически, для очистки подложки от оксидных плёнок и адсорбированного кислорода на начальном этапе осаждения покрытий целесообразно подавать

пониженное содержание восстановителя. Расчёты показали также, что выше 750 К в газовой фазе появляются хлориды меди (аналогично и при восстановлении кадмием), что будет приводить к незначительному травлению медной подложки.

Таким образом, область осаждения чистого молибдена при атмосферном давлении в системе MoCl_5 -Zn находится при температурах от 700 К (при соотношениях $\text{Cl}/\text{Zn} > 5 / 1$) и до 1150 К (при $\text{Cl} / \text{Zn} > 2 / 1$) и выше.

Экспериментальная оценка восстановления MoCl_5 цинком проводилась [447] в проточном реакторе на стеклянных подложках. Снижение давления в реакторе 10 мбар позволило понизить температуру осаждения до 673-773К, что ниже расчётной (рис.3.3). Понижение давления позволило также снизить и температуры испарения Zn до 663 К и MoCl_5 до 363 К. Для предотвращения травления плёнки и растворения цинка в молибдене применялся циклический режим: импульс MoCl_5 в течение 0,1-0,6 с, затем продувка инертным газом от 0,5 до 3,0 с и импульс Zn в течение 0,2–0,6 с с следующей продувкой. При этом адсорбированный на молибдене цинк в цикле подачи MoCl_5 действовал как восстановитель, реагируя с MoCl_5 и предотвращая травление. Максимальная скорость роста 0,08 нм/за цикл (примерно 60 мкм в час) была достигнута при 683 К. Экспериментальные данные по восстановлению MoCl_5 цинком [447] подтверждают проведенные расчёты (с учетом различия в давлении в зоне реакции).

Сравнение систем показывает, что при атмосферном давлении осаждение чистого молибдена технологически проще реализовать с использованием кадмия в качестве восстановителя.

Взаимодействие реагентов с медной подложкой при осаждении молибдена

При осаждении молибдена на медь возможны два негативных процесса: травление подложки хлором, выделяющимся при разложении хлорида, и взаимодействие меди с восстановителем с образованием легкоплавких фаз. Небольшое травление хлором, согласно расчётам, возможно при $T > 750$ К, однако оно носит локальный характер и прекращается после формирования сплошного слоя молибдена. Более существенную проблему представляет взаимодействие меди с Cd или Zn. В системе Cu–Cd (рис. 3.4) образуются интерметаллиды: Cu_2Cd , Cu_4Cd_3 , Cu_2Cd_3 , CuCd_3 (рис. 3.4) [448]. Соединение Cu_5Cd_8 плавится конгруэнтно при температуре 563°C (836 К), а при температурах 544 и 314°C (817 и 587 К) и содержаниях 47,3 и 97,9 ат.%Cd, соответственно, протекают эвтектические превращения.

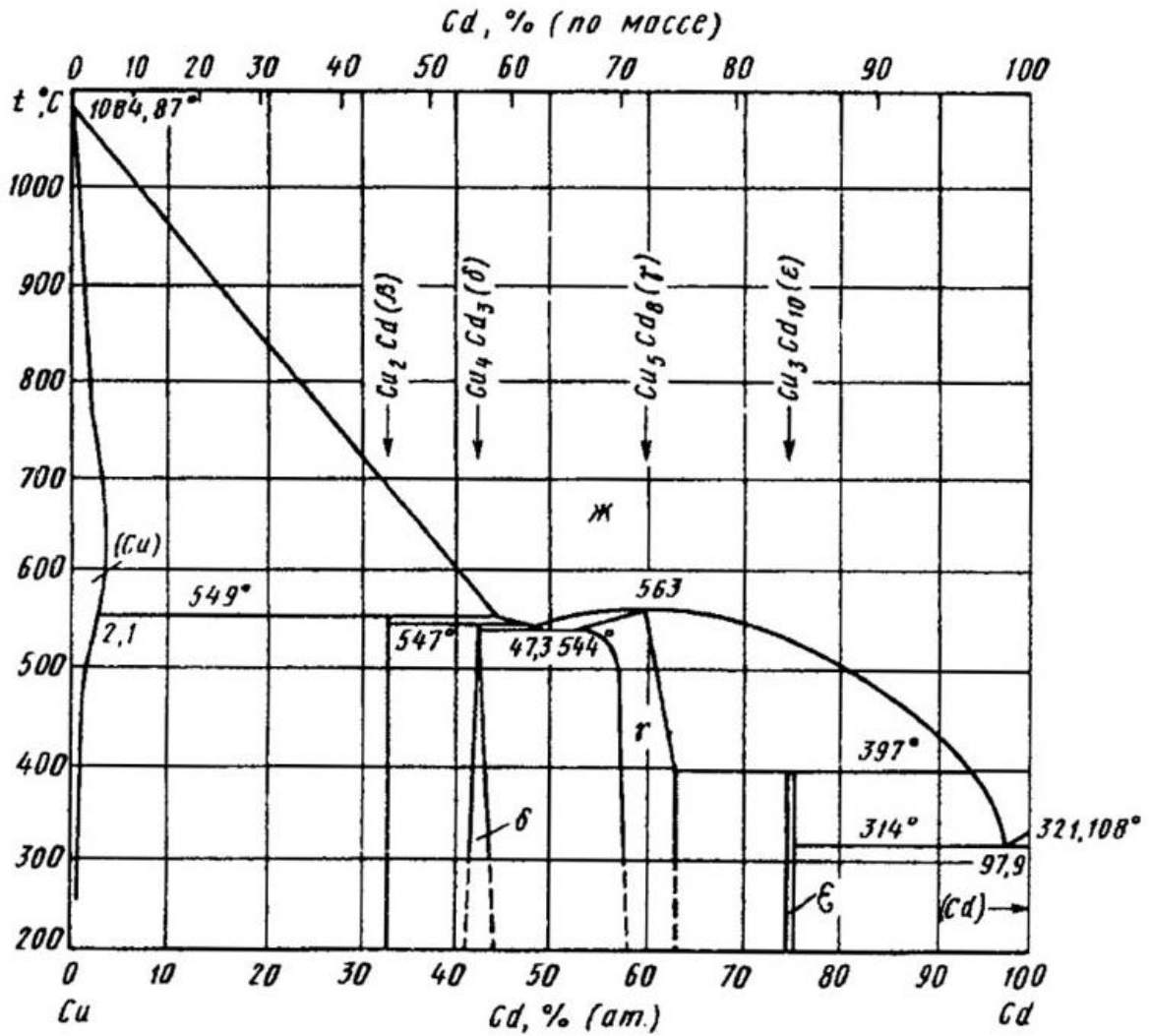


Рис. 3.4 – Диаграмма состояния системы Cd-Cu [448].

Следовательно, для предотвращения подплавления поверхности подложки при осаждении молибдена на медь целесообразно задавать содержание кадмия меньше стехиометрического, особенно на начальном этапе осаждения, до образования тонкой молибденовой пленки. Желательно также проводить осаждение при минимально возможных температурах для снижения скорости взаимодействия металла-восстановителя с медью.

В системе Cu-Zn (рис. 3.5) также формируются фазы с температурами плавления ниже температуры плавления чистой меди: α , β , γ , δ , ϵ и η [449]. Поэтому при восстановлении хлорида молибдена цинком, как и при восстановлении кадмием, для предотвращения подплавления поверхности меди целесообразно задавать содержание цинка меньше стехиометрического, особенно на начальных этапах осаждения до

образования тонкой молибденовой плёнки. Указанные условия способствуют и очистке молибдена от кислорода благодаря образованию оксихлоридов молибдена.

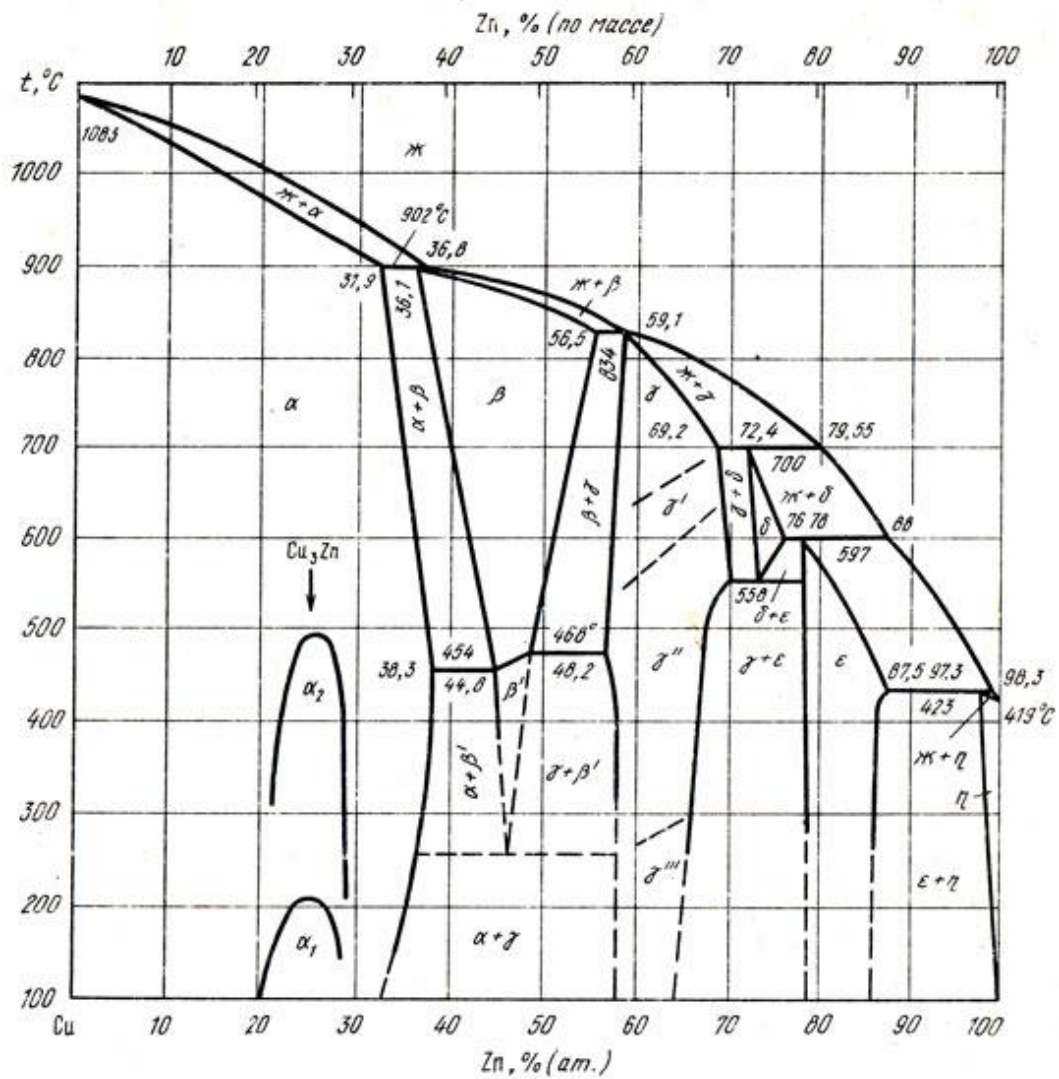


Рис. 3.5 – Диаграмма состояния системы Cd-Cu [450].

Таким образом:

1) Термодинамическая возможность осаждения Mo системе $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ установлена при $T = 800-900 \text{ K}$ во всем диапазоне соотношений Cl/Cd. Чистый молибден в системе $\text{MoCl}_5 - \text{Zn}$ осаждается только при избытке хлора.

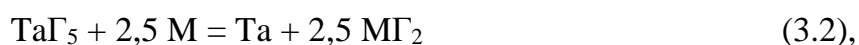
2) Избыток Cd или Zn подавляет образование летучих оксихлоридов молибдена, что приводит к соосаждению MoO_2 . Для удаления кислорода на начальной стадии процесса рекомендуется использовать недостаток восстановителя.

3) При осаждении на медную подложку возможно образование легкоплавких интерметаллидов Cu с Cd или Zn. Для предотвращения их образования на начальном этапе осаждения следует задавать недостаток восстановителя и поддерживать минимально возможные температуры процесса.

4) При атмосферном давлении для восстановления MoCl_5 предпочтительнее использовать кадмий, так как система $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ обеспечивает более широкую область существования чистого молибдена по составу и температуре.

3.2. Термодинамика газофазного восстановления галогенидов Ta

Термодинамический анализ процессов осаждения тантала выполнялся для ряда бинарных систем: $\text{TaCl}_5 - \text{Cd}$, $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$, $\text{TaCl}_5 - \text{Zn}$, $\text{TaBr}_5 - \text{Zn}$, $\text{TaI}_5 - \text{Cd}$, $\text{TaI}_5 - \text{Zn}$. Обобщенное уравнение реакции восстановления пентагалогенида тантала двухвалентным металлом имеет вид:



где $\Gamma - \text{Cl, Br, I}$; $\text{M} - \text{Cd, Zn}$. При соблюдении стехиометрии реакции на один моль галогенида необходимо 2,5 моля металла-восстановителя.

Моделирование равновесного состава проводилось для условий, приближенных к процессам осаждения в проточном реакторе с гелием в качестве газа-носителя. Основные параметры расчета:

- общее давление в реакционном пространстве $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па, парциальные давления исходных компонентов не более 100 Па каждый;
- температура реакционного пространства – T варьировалась от 600 до 1200 К с шагом 20 град;
- материал подложки для нанесения покрытий - медь;
- мольное соотношение исходных компонентов – $(\text{Cu} + \text{He}) / (\text{Ta}\Gamma_5 + \text{M}) = 1 / 10^{-3}$, где $\Gamma - \text{Cl, Br, I}$; $\text{M} - \text{Cd, Zn}$; соотношение Γ / M задавалось от 1 / 10 до 10 / 1;

- неравновесность процесса моделировалась фиксацией остаточных концентраций MГ_5 и M на уровне не менее 10 % от исходных, что связано с наличием постоянного потока реагентов в зону реакции;
- учитывалась возможность нахождения в системе кислорода, содержание которого задавалось равным 10^{-4} мол %. Источником кислорода могут быть примеси в инертном газе, примеси оксихлоридов Ta и оксидов металлов в исходных реагентах, а также кислород, адсорбированный и растворенный в подложке и на стенках реакционной камеры.

В расчетах учитывались следующие компоненты газовой фазы: O, O₂, Cl, Cl₂, Cl₂O, ClO₂, Br, Br₂, BrO, I, I₂, IO, Cu, Cu₂, CuO, CuCl, CuCl₂, Cu₂Cl₂, Cu₃Cl₃, Cu₄Cl₄, Cu₅Cl₅, CuBr, Zn, ZnO, Zn₂O, ZnCl, ZnCl₂, Cd, Cd₂, CdO, CdCl, CdCl₂, Cd₂Cl₄, CdBr, CdBr₂, Cd₂Br₄, CdI, CdI₂, Cd₂I₄, ZnBr, ZnBr₂, Ta TaO, TaO₂, TaOCl₃, TaCl, TaCl₂, TaCl₃, TaCl₄, TaCl₅, TaBr₅, TaOBr₃, TaI₅, TaOI₃ и конденсированные вещества: Cu, Cu₂O, CuO, CuCl, CuCl₂, CuBr, CuBr₂, CuI, CdBr₂, Zn, ZnO, ZnCl₂, Cd, CdO, CdCl₂, ZnBr₂, Ta, Ta₂O₅, TaCl₂, TaCl₃, TaCl₄, TaCl₅, TaBr₅, TaBr₄, TaBr₃, TaBr₂, TaI₅, TaI₄, TaI₃.

Как и для систем с молибденом, термодинамические свойства веществ (энтальпии образования, приведенные энергии Гиббса) заимствованы из базы данных программы «Астра» и справочника [103]. Для каждой из термодинамических систем выполнялся анализ полноты и достоверности термодинамических данных по методике, изложенной в п 2.2.

По результатам расчетов для каждого фиксированного соотношения Г/М получены температурные зависимости равновесных составов. На их основе построены диаграммы областей существования конденсированных фаз в координатах «температура – соотношение реагентов». Затем, также, как и для систем с MoCl₅, по полученным данным, были построены области существования конденсированных компонентов в зависимости от состава и температуры.

Результаты термодинамического анализа систем TaCl₅–Zn и TaCl₅–Cd

Для системы TaCl₅–Zn анализ равновесных составов (рис. 3.6, а) показывает, что область осаждения чистого тантала ограничена интервалом соотношений $1/1,3 < \text{Cl/Zn} < 5/1$ при температурах выше 950 К. При снижении температуры в пределах указанного интервала совместно с танталом будут соосаждаться оксид Ta₂O₅ или

хлорид $TaCl_2$. При избытке хлора ($Cl/Zn > 5/1$) в расчётном интервале температур осаждение тантала невозможно. При недостатке хлора относительно стехиометрии чистый тантал также не может быть получен, а осаждение Ta будет сопровождаться соосаждением примесей Ta_2O_5 и Zn.

Результаты расчётов системы $TaCl_5-Zn$ (рис. 3.6) по температурным и концентрационным диапазонам получения тантала согласуются с экспериментальными результатами [450], где восстановление расплавленных хлоридов тантала парами цинка при 1073–1123 К использовалось для получения порошка тантала..

В системе $TaCl_5-Cd$ (рис. 3.6, б) область получения чистого тантала также, как и для системы $TaCl_5-Zn$, находится при температурах выше ~950 К (при соотношении $Cl/Cd = 1/2$). Однако при восстановлении кадмием концентрационная область осаждения чистого тантала шире и находится в диапазоне Cl/Cd от 1/10 до 3/1.

При температурах ниже 950 К осаждение тантала будет сопровождаться соосаждением примесей Cd, $CdCl_2$, $TaCl_2$. При соотношении Cl/Cd ниже 5/1 в расчётном диапазоне температур танталовое покрытие не может быть получено.

Расчёты равновесных составов показали (рис.3.6), что в системах $TaCl_5-Zn$, $TaCl_5-Cd$ в газовой фазе будут находиться хлориды тантала, Zn (или Cd). При температурах выше 760 (с Cd) и 940 К (с Zn) будут образовываться хлориды меди, что может привести к незначительному травлению медной подложки. Кроме того, в газовой фазе образуются оксихлориды тантала $TaOCl_3$, что будет приводить к связыванию кислорода и предотвращению образования оксидных плёнок на подложке.

Таким образом, анализ показал, что в системах $TaCl_5-Zn$ и $TaCl_5-Cd$ осаждение чистого тантала возможно при температурах выше 950 К. Система с кадмием имеет более широкий концентрационный интервал существования чистой фазы тантала.

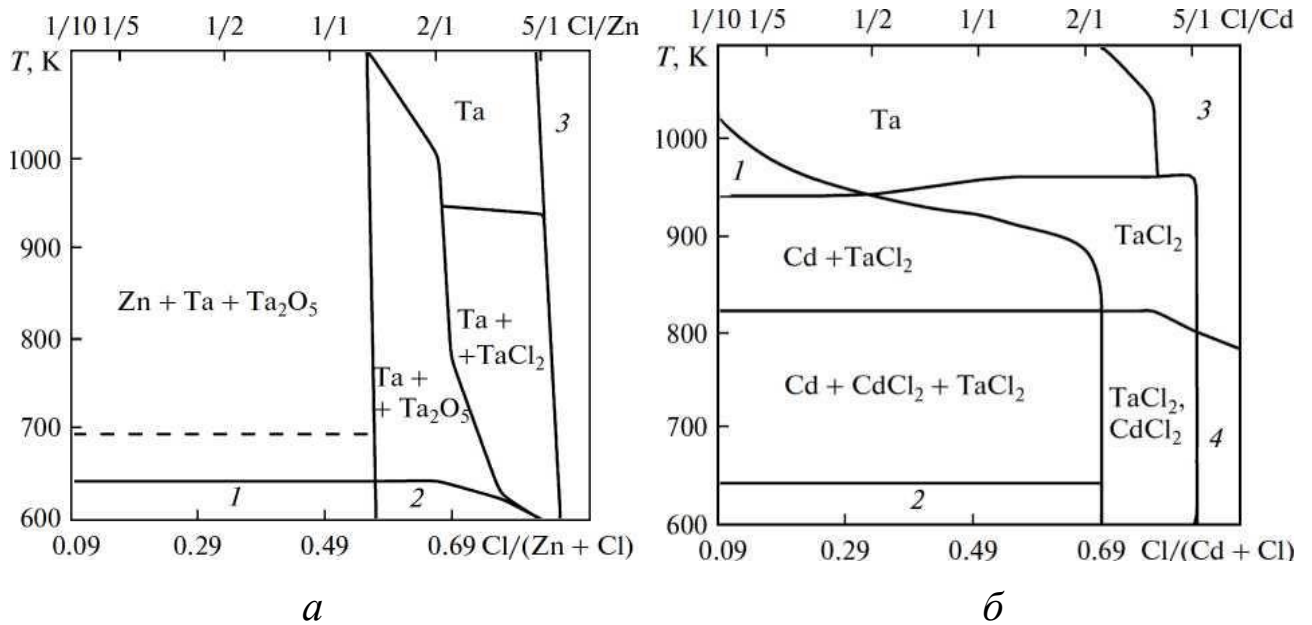


Рис. 3.6 – Области стабильности конденсированных компонентов при восстановлении TaCl_5 а) цинком: 1 – Ta, Zn, Ta_2O_5 , ZnCl_2 ; 2 – Ta, Ta_2O_5 , ZnCl_2 , TaCl_2 ; 3 – осаждение тантала отсутствует; пунктирная линия – переход $\text{Zn(тв)} > \text{Zn(ж)}$; б) кадмием: 1 – Ta, Cd; 2 – Cd, CdCl_2 , TaCl_2 , Ta_2O_5 ; 3 – нет восстановления; 4 – CdCl_2 .

Термодинамический анализ восстановления TaBr_5 цинком и кадмием

Анализ областей стабильности конденсированных фаз, построенных по результатам термодинамического моделирования системы $\text{TaBr}_5\text{--Zn}$ (рис. 3.7, а), показывает, что при соотношениях $\text{Br}/\text{Zn} > 2/1$ (т.е. при недостатке цинка относительно стехиометрии) чистый тантал может быть получен во всём расчётном диапазоне температур.

При небольшом избытке цинка ($1,3 < \text{Br}/\text{Zn} < 2/1$) наряду с танталом будет осаждаться примесь Ta_2O_5 . Дальнейшее увеличение содержания цинка $\text{Br}/\text{Zn} < 1/1,3$ приводит к соосаждению примесей как Ta_2O_5 , так и металлического цинка. При температурах ниже 620 К в конденсированной фазе дополнительно может образоваться ZnBr_2 .

Для системы $\text{TaBr}_5\text{--Cd}$, в отличие от системы $\text{TaCl}_5\text{--Cd}$, область стабильности (существования) однофазного танталового покрытия имеется при любых расчётных соотношениях реагентов (рис. 3.7, б) и ее границы определяются только температурой.

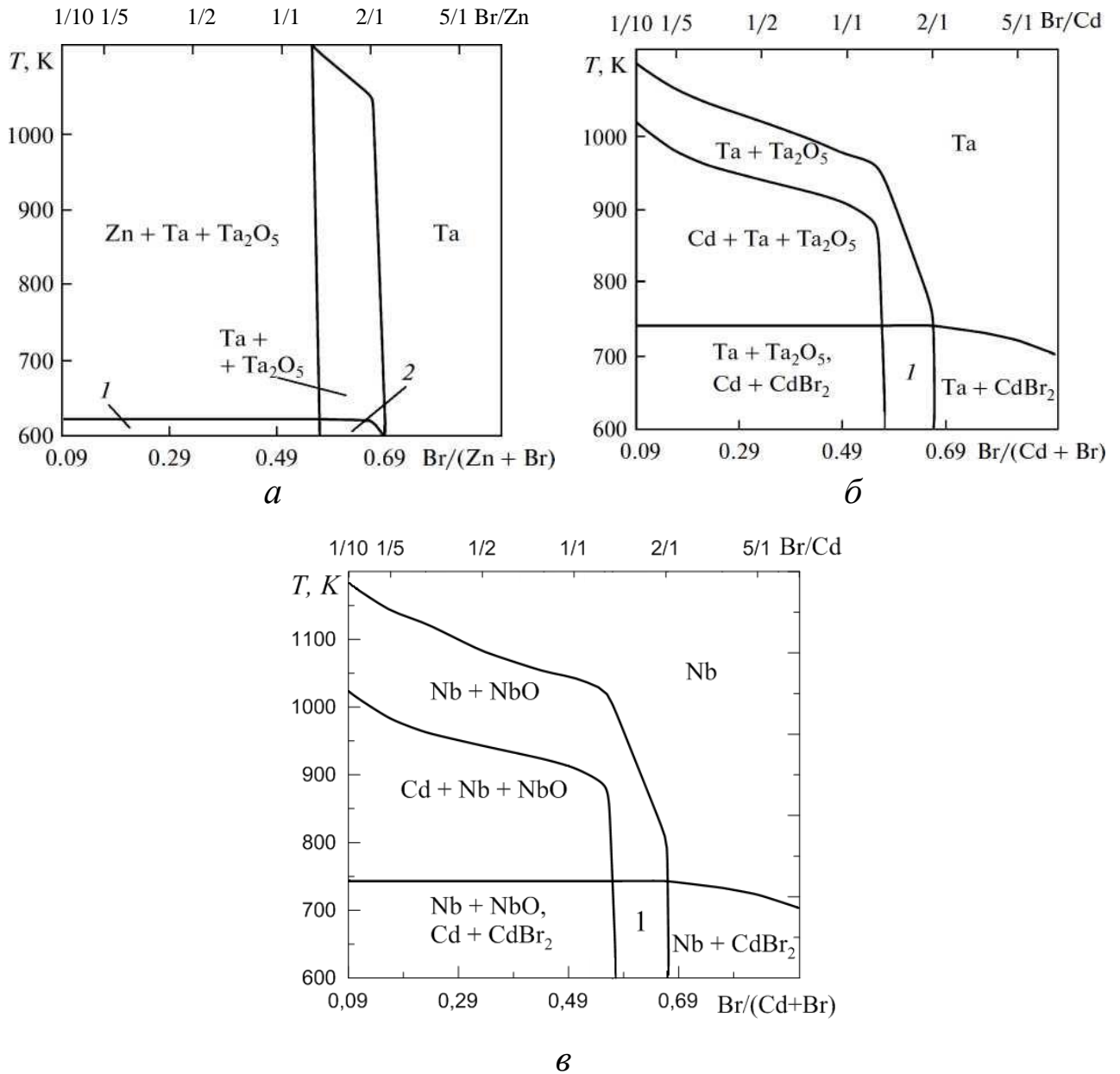


Рис. 3.7 – Области стабильности конденсированных компонентов, образующихся при восстановлении а) TaBr₅ цинком: 1 - Zn, Ta, ZnBr₂, Ta₂O₅; 2 - Ta, Ta₂O₅, ZnBr₂, б) TaBr₅ кадмием: 1 - CdBr₂, Ta, Ta₂O₅ и в) NbBr₅ кадмием: 1 - CdBr₂, Nb, Nb₂O₅.

При стехиометрически избыточном содержании кадмия в интервале соотношений Br/Cd от 1/1,3 до 1/10 осаждение чистого тантала возможно только при температурах 970 К и выше. С увеличением доли кадмия в исходной смеси минимальная температура, необходимая для получения чистого продукта, возрастает. В указанном интервале соотношений Br/Cd от 1/1,3 до 1/10 при снижении температуры ниже 970 К совместно с танталом осаждается Ta₂O₅, а затем, при дальнейшем снижении температуры, еще и примеси Cd и CdBr₂. При содержании кадмия близком к

стехиометрическому или пониженном в области Br/Cd от 2/1 до 10/1 осаждение чистого тантала возможно при более низких температурах, но не ниже 750 К.

Учитывая близость химических свойств тантала и ниобия, а также возможность использования последнего в качестве функционального аналога, были проведены расчёты равновесного состава системы NbBr₅-Cd по той же методике расчётов, которая использовалась для системы TaBr₅-Cd. По результатам расчётов для системы NbBr₅-Cd также были построены области стабильности (существования) компонентов конденсированной фазы (рис. 3.7, в). Границы областей стабильности разных компонентов в конденсированной фазе в системах TaBr₅-Cd (рис. 3.7, б) и NbBr₅-Cd (рис. 3.7, в) практически совпадают. Единственное отличие связано с тем, что в системе TaBr₅-Cd образуется пентаоксид Ta₂O₅, а в системе NbBr₅-Cd монооксид NbO.

Анализ состава газовой фазы в системах TaBr₅-Zn, TaBr₅-Cd и NbBr₅-Cd показывает присутствие бромидов тантала (ниобия) и паров металлов-восстановителей (Zn, Cd). Кроме того, в газовой фазе образуются оксидбромиды TaOBr₃ (NbOBr₃), которые эффективно связывают примеси кислорода. Бром в отличие от хлора вызывает пренебрежимо малое травление медной подложки.

Таким образом, термодинамический анализ показал, что в системе TaBr₅-Zn получение чистого тантала при соотношении Br/Zn меньше стехиометрического возможно во всем интервале температур. Осаждение чистого металла в системах TaBr₅-Cd и NbBr₅-Cd достигается только при температурах выше 750 К.

Расчёты восстановления TaBr₅ кадмием для подложки из стали 12X18H10T

Одной из актуальных задач является получение танталовых покрытий на стальных подложках. В качестве модельного материала выбрана широко используемая жаростойкая и коррозионностойкая сталь 12X18H10T (аналоги AISI 321, 1.4541). При термодинамическом моделировании системы «TaBr₅ – Cd» задавался следующий состав стали (в масс.%): Fe67,9%, C0,12%, Cr18%, Ni10%, Ti0,8%, Si0,8%, Mn2%.

Расчёты выполнялись с использованием модели многослойных структур по методике, изложенной в п. 2.3. В соответствии с моделью продукты взаимодействия газовой среды с подложкой условно разделяются на параллельные поверхности слоёв, различающиеся по составу. Каждый слой рассматривается как локально равновесная подсистема с собственными равновесными параметрами, что позволяет проводить для него независимые термодинамические расчёты.

Расчёты проводились в диапазоне температур от 623 К до 1423 К при фиксированном мольном соотношении $Cd/Br = 1$ и общем давлении 0,1 МПа. Соотношение элементов в каждом слое задавалось в масс.% – $S = m_s / (m_s + m_g) \times 100\%$, где m_s – масса элементов стали, m_g – масса элементов газовой фазы. Соотношение S варьировалось от 0,2% во внешнем слое до 98% в слое, примыкающем к стали. Предполагалось также наличие примеси кислорода в системе $\sim 0,003$ ат. %.

В расчетах учитывались следующие компоненты газовой фазы: Fe, FeO, FeO₂, Fe₂Br₄, Ni, NiO, NiBr, NiBr₂O, Cr, Cr₂, CrO, CrO₂, CrO₃, Cr₂O, Cr₂O₂, Cr₂O₃, CrBr, CrBr₂, CrBr₃, CrBr₄, CrC₂, Ti, TiO, TiO₂, TiBr, TiBr₂, TiBr₃, TiBr₄, Cd, Cd₂, CdO, CdBr, CdBr₂, Cd₂Br₄, Ta, TaO, TaO₂, TaBr₅, TaOBr₃, He, O₂, Br, Br₂, BrO, C, C₂, C₃, CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, CBr, CBr₂, CBr₃, CBr₄. В конденсированном состоянии учитывались следующие компоненты: Ta, Ta₂O₅, TaC, Fe₂Ta, Fe, Fe₃C, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCr₂O₄, FeBr₂, FeBr₃, Ni, NiO, NiBr₂, Cr, CrO₂, CrO₃, Cr₂O₃, Cr₃O₄, CrBr₂, CrBr₃, Cr₃C₂, Cr₇C₃, C₆Cr₂₃, C, Ti, TiO, TiO₂, TiBr₂, TiBr₃, TiBr₄, TiC, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, TiBr, Cd, CdBr₂, CdO₂.

Дополнительно моделировалось образование двух идеальных твёрдых растворов: первый включал металлы и углерод, второй — соединения типа металл–неметалл. Энтропия растворов принималась аддитивной по компонентам, энтальпия смешения полагалась равной нулю.

В результате проведенных расчётов был выполнена оценка составов поверхностных слоёв, формирующихся на стали 12X18H10T в системе «TaBr₅ – Cd» в температурном интервале от 623 до 1423 К при начальном соотношении $S = 2\%$, близком к соотношению элементов на границе раздела «покрытие-газ» (рис. 3.8).

Анализ полученных данных (рис. 3.8) показывает, что во всем рассматриваемом температурном диапазоне возможно формирование покрытий на основе тантала и интерметаллида Fe₂Ta в результате взаимодействия покрытия со стальной подложкой. Тантал с единственной примесью $\sim 15-20\%$ Fe₂Ta может быть получен только при температурах выше 1073 К. Ниже температуры 1073 К в покрытии возможно образование примесей бромида хрома, а ниже 923 К – еще и примесей CdBr₂. Во всём диапазоне температур возможно образование примеси FeCr₂O₄, однако её содержание не превышает 0,01 мольной доли и на рисунке не показано.

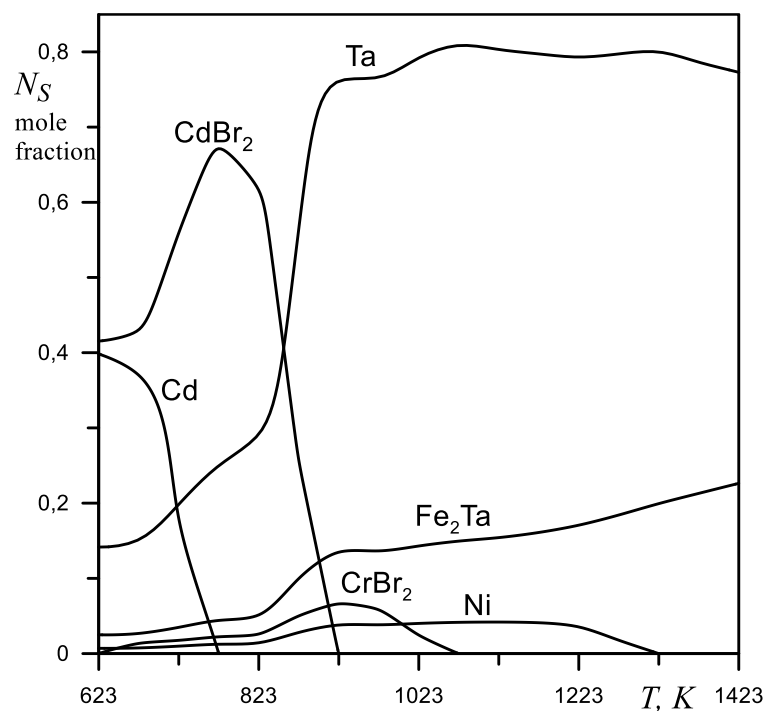


Рис. 3.8 – Температурная зависимость состава поверхностных слоев, образующихся на стали 12Х18Н10Т в системе « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ » при соотношении $S = 2\%$.

Анализ газовой фазы показал, что в интервале 973–1423 К возможно частичное травление подложки и переход элементов из стали в газовую фазу (менее 0,001% её доли) в виде соединений CrBr_2 , NiBr_2 , NiBr , Fe_2Br_4 , указанных в порядке убывания концентраций.

На рисунке 3.9 представлены результаты термодинамических расчётов составов поверхностных слоев, образующихся на стали 12Х18Н10Т в системе « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ » при температуре 1123 К в зависимости от соотношения параметра S . Параметр S менялся по глубине покрытия от 0,2% на границе раздела «газ-покрытие» до 98% на границе раздела «покрытие – сталь».

Из анализа полученных результатов (рис.3.9) следует:

- содержание тантала в покрытии убывает по мере приближения к подложке;
- интерметаллиды Fe_2Ta могут образоваться в поверхностных слоях танталового покрытия и в более глубоких диффузных слоях; максимальное содержание Fe_2Ta будет достигаться при $S \sim 10\%$, когда содержание тантала и железа стремится к минимуму, то есть на границе между покрытием и подложкой;
- содержание хрома в покрытии существенно ниже, чем содержание железа и никеля, что связано с частичным испарением хрома в виде CrBr_2 .

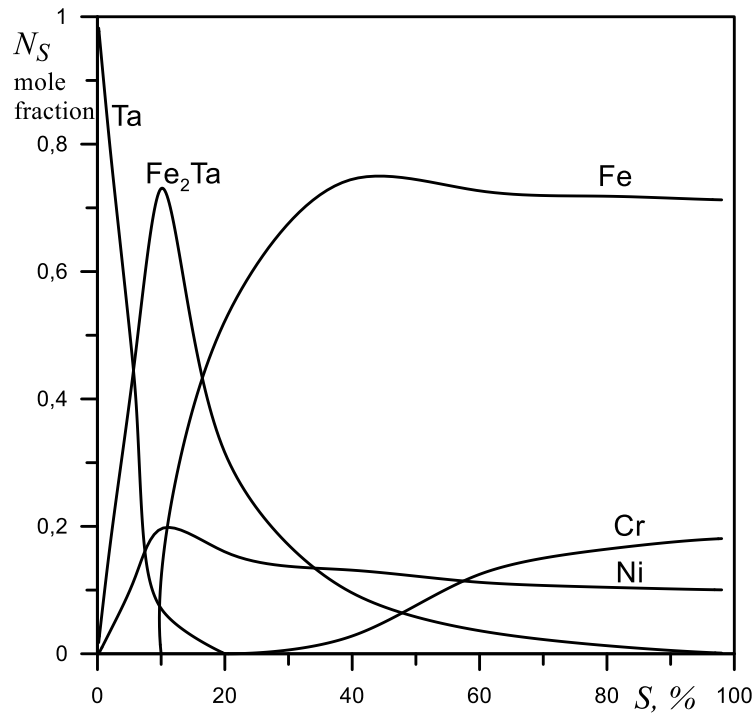


Рис.3.9 – Содержание компонентов покрытия при 1123 К на стали 12Х18Н10Т в системе «TaBr₅ – Cd» в зависимости от соотношения S (по глубине).

Ограничения модели. При проведении расчётов не учитывалось образование интерметаллидов в системах Ni-Ta и Cr-Ta, а также интерметаллидов FeTa и (Fe,Ni)₂Ta ввиду отсутствия надёжных термодинамических данных. Однако, учитывая относительно невысокое содержание никеля и хрома в подложке из стали, вклад этих фаз в результаты расчётов, вероятно, не будет значительным.

Еще одним фактором, влияющим на точность расчётных данных, является отклонение рассматриваемой системы от равновесия из-за наличия газовых потоков в реакторе. Унос паров CdBr₂ и CrBr₂, потоком газа может приводить к сужению температурных диапазонов осаждения этих соединений. Значит, чистые покрытия на основе тантала можно получить при несколько меньших температурах, чем следует из рис. 3.8. Это подтверждается результатами последующих экспериментов (в главе 5): нижний предел температуры осаждения, при котором не наблюдалось соосаждения бромидов, составил ~ 1023 К.

Результаты расчётов восстановления TaI₅ цинком и кадмием

Для систем TaI₅ – Zn и TaI₅ – Cd проведён термодинамический анализ, в ходе которого определены равновесные составы компонентов и области стабильности конденсированных фаз (рис. 3.10). Установлено, что осаждение чистого тантала в

обеих системах возможно при стехиометрическом соотношении реагентов, а также при недостатке металла-восстановителя I/Cd (или Zn) $> 2/1$.

В системе $TaI_5 - Zn$ в интервале соотношений I/Zn от $1/1,3$ до $2/1$ совместно с танталом возможно осаждение примеси Ta_2O_5 . При дальнейшем увеличении содержания цинка $I/Zn < 1/1,3$ танталовое покрытие будет содержать две примесные фазы: Ta_2O_5 и Zn (рис. 3.10, а).

В системе $TaI_5 - Cd$ в интервале соотношений I/Cd от $1/1,3$ до $2/1$ вместе с танталом также может осаждаться примесь Ta_2O_5 (рис. 3.10, б). Однако, в отличие от системы с цинком, примесь металлического кадмия может существовать в конденсированной фазе лишь до температуры 1020 K , а при температурах ниже 620 K возможно образование конденсированного иодида кадмия CdI_2 .

Анализ состава газовой фазы в обеих системах показывает присутствие иодидов металлов-восстановителей (Zn , Cd), а также образование газообразного $TaOI_3$, который эффективно связывает примеси кислорода, предотвращая окисление покрытий.

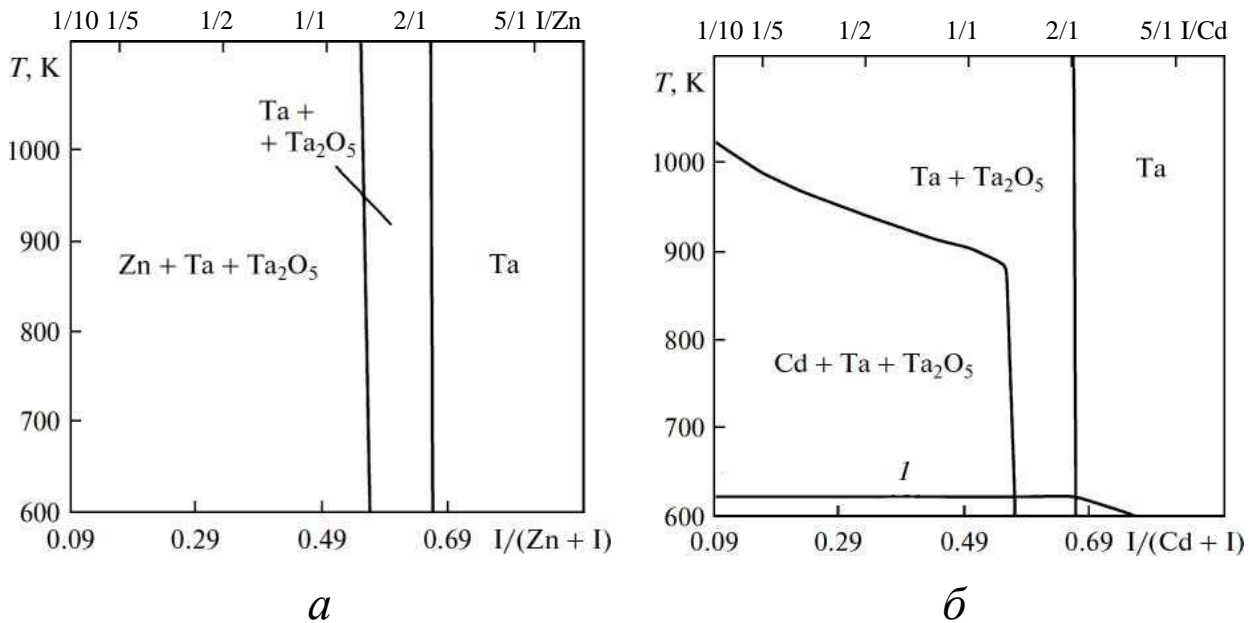


Рис. 3.10 – Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaI_5 а) цинком и б) кадмием (ниже линии 1 дополнительно CdI_2).

Таким образом, термодинамический анализ равновесных составов систем: $TaCl_5 - Cd$, $TaBr_5 - Cd$, $TaCl_5 - Zn$, $TaBr_5 - Zn$, $TaI_5 - Cd$, $TaI_5 - Zn$ и анализ областей существования конденсированных фаз позволяют сделать следующие выводы:

1) Определены области осаждения чистого Ta в каждой из рассмотренных систем (TaCl₅, TaBr₅, TaI₅ с Zn и Cd).

2) В системах TaBr₅ - Zn, TaI₅ – Cd, TaI₅ – Zn осаждение тантала возможно при температурах ниже температур испарения исходных реагентов, что создаёт риск осаждения тантала в объёме реактора, а не на подложке.

3) В системах TaCl₅ – Cd и TaCl₅ – Zn осаждение чистого тантала требует относительно высоких температурах (выше 950 К) что может быть энергозатратно, но обеспечивает лучшее разделение стадий испарения и осаждения.

4) Оптимальной для осаждения чистых танталовых покрытий при атмосферном давлении представляется система TaBr₅ – Cd, в которой тантал может быть получен при температуре выше 750 К. Для повышения скорости осаждения целесообразно вести процесс при температурах выше 1073 К при соотношениях реагентов, близких к стехиометрическим.

5) При осаждении тантала на стальные подложки (на примере стали 12X18H10T) формируется внешний слой на основе тантала и диффузионная зона с включениями интерметаллидных фаз (преимущественно Fe₂Ta).

3.3. Термодинамика газофазного осаждения карбидов тантала

Проведенный в п. 3.3 термодинамический анализ показал преимущества использования кадмия в качестве восстановителя бромидов тантала для осаждения тантала. Для получения карбида тантала в качестве источника углерода в литературном обзоре (п. 1.6.5.) предложено использовать четыреххлористый углерод, являющийся заменой углеводородных реагентов.

При осаждении карбидов тантала из смеси TaBr₅ и CCl₄ с использованием кадмия протекают следующие основные реакции:



Термодинамическое моделирование возможностей осаждения карбидов тантала в системе «TaBr₅ – CCl₄ – Cd» выполнено автором в работе [451]. Расчёты проводились в предположении установления локального термодинамического равновесия в приповерхностной области подложки, что характерно для стационарных условий проточных реакторов химического газофазного осаждения при атмосферном давлении [118]. Равновесные составы оценивались методами термодинамики многокомпонентных систем с помощью алгоритмов [363, 452]. Для расчёта равновесных составов рассматриваемой системы при разных температурах и соотношениях исходных реагентов применялся программный комплекс Астра [98] (разработчик – Трусов Б.Г., МГТУ им. Баумана).

Были выбраны следующие условия расчётов:

- общее давление в реакционном пространстве $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па;
- мольные соотношения исходных компонентов:
 - $(\text{TaBr}_5 + \text{CCl}_4 + \text{Cd}) / \text{He} = 10^{-3}$;
 - $\text{Ta} / (\text{Ta} + \text{C}) = 0.01 \div 0.909$ (на интервале брали 16 значений);
 - $\text{Cd} / (\text{Cd} + \text{hal}) = 0 \div 0.952$, где $\text{hal} = \text{Cl} + \text{Br}$ (15 значений на интервале);
- температура реакционного пространства $T = 673 \div 1673$ К (51 значение на интервале);
- учитывалась возможность образования следующих компонентов газовой фазы: Cl, Cl₂, Br, Br₂, BrCl, CCl, C₂Cl, CCl₂, CCl₃, CCl₄, C₂Cl_{n+1}, CBr, CBr₂, CBr₃, CBr₄, CCl₃Br, CClBr₃, CCl₂Br₂, Cd, Cd₂, CdCl, Cd₂Cl₄, CdBr, CdBr₂, Cd₂Br₄, Ta, TaBr₃, TaBr₅, C_n, TaCl_n (n=1-5) и конденсированных веществ: C, Cd, Ta, TaC, Ta₂C, CdCl₂, CdBr₂, TaBr₅, TaCl_m (m=2-5).

Основные термодинамические свойства веществ заимствованы из базы данных ПК «Астра», основу которой составляет информация, приведенная в справочнике [103]. Термодинамические свойства Ta₂C были взяты из работы [368]. Достоверность и полнота исходных данных оценивались по методике, изложенной в п. 3.2. Отсутствие надёжных термодинамических данных для карбидов Ta₄C₃ и Ta₆C₅ не позволило включить их в расчёт как индивидуальные соединения. Однако возможность образования фаз переменного состава учитывалась с использованием модели идеальных твёрдых растворов. В частности, область гомогенности Ta_{2-z}C была представлена как твердый раствор стехиометрических компонентов TaC, Ta₂C и Ta.

В общей сложности в результате расчётов были получены данные о 12 240 индивидуальных равновесных составов, образующихся в системе $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ в зависимости от температуры T и соотношений реагентов $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{C})$ и $\text{Cd}/(\text{Cd}+\text{hal})$.

На рисунке 3.11 представлено равновесное содержание компонентов в конденсированной фазе в зависимости от соотношений исходных реагентов при одной фиксированной температуре $T = 973 \text{ K}$ (области гомогенности карбидов не указаны).

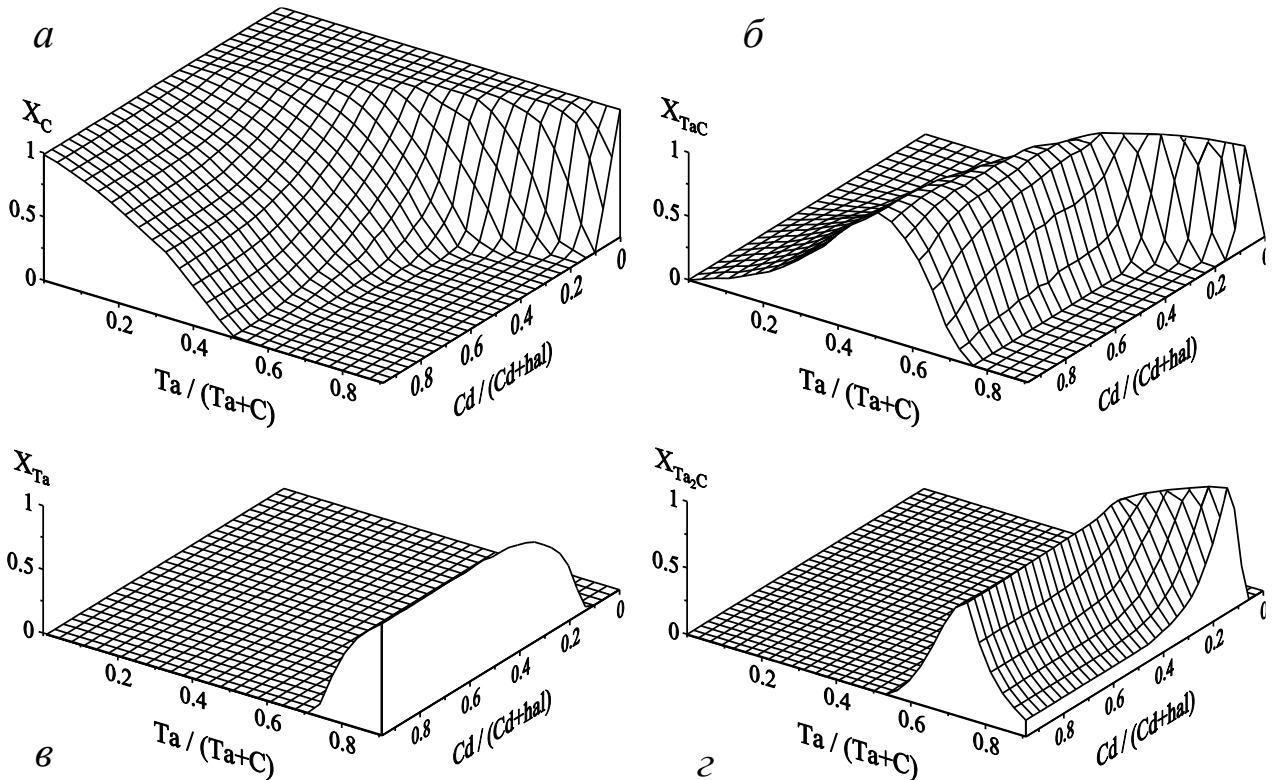


Рис. 3.11 – Концентрационные зависимости содержания компонентов в конденсированной фазе при $T = 973 \text{ K}$. *a*) – C; *б*) – Ta; *в*) – TaC; *з*) – Ta₂C.

Из анализа зависимостей (рис. 3.11, *a*) очевидно, что:

- при низком содержании в исходных реагентах тантала (доли TaBr_5) и кадмия в конденсированной фазе образуется, в основном, углерод;
- при увеличении доли тантала в исходных реагентах (TaBr_5) образуется карбид TaC (рис. 3.11, *в*), при еще большем повышении содержания тантала образуется Ta₂C (рис. 3.11, *з*), а затем и чистый тантал (рис. 3.11, *б*);

Для оценки условий существования областей гомогенности карбидов использовали мольные доли конденсированных танталсодержащих компонентов TaC (x_1), Ta_2C (x_2) и Ta (x_3), которые были получены при термодинамических расчётах равновесных составов. Сумма мольных долей нормировалась на единицу:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (3.5)$$

Для карбида TaC_y величина «у» определялась по формуле:

$$y = (x_1 + x_2) / (x_1 + 2x_2 + x_3) \quad (3.6)$$

Аналогично, для карбида $Ta_{2-z}C$ величина «2-z» определялась формулой:

$$2 - z = (x_1 + 2x_2 + x_3) / (x_1 + x_2) \quad (3.7)$$

Для каждого из диапазонов гомогенности ($y = 0,815 \div 1,0$ для TaC_y и $z = 0,085 \div 0,199$ для $Ta_{2-z}C$) по уравнениям (3.5) – (3.7) определены граничные значения x_1 , x_2 , x_3 и соответствующие им соотношения исходных реагентов $Ta / (Ta+C)$ и $Cd / (Cd+hal)$.

Как следует из анализа результатов, представленных на рисунке 3.13, при 973 К в зависимости от соотношения исходных реагентов в системе $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ в конденсированной фазе могут образоваться карбиды тантала, тантал и углерод.

Осаждение однофазного TaC_y , в соответствии с диаграммой областей стабильности при 973 К, возможно при небольшом избытке тантала в реакционной смеси относительно стехиометрии (стехиометрия $Ta / (Ta+C) = 0,5$) с ориентировочным соотношением $Ta / (Ta+C) \sim 0,6$ ($Ta/C \sim 1,5$). Осаждение однофазного $Ta_{2-z}C$ возможно при избытке тантала относительно стехиометрии (стехиометрия $Ta / (Ta+C) = 0,67$) с ориентировочным соотношением $Ta / (Ta+C) \sim 0,72$ ($Ta/C \sim 2,6$). Содержание кадмия, допускающее осаждение карбидов, может варьироваться в широких пределах: от стехиометрического $Cd / (Cd + hal) = 0,33$ до 0,9 ($0,4 < Cd/hal < 9$).

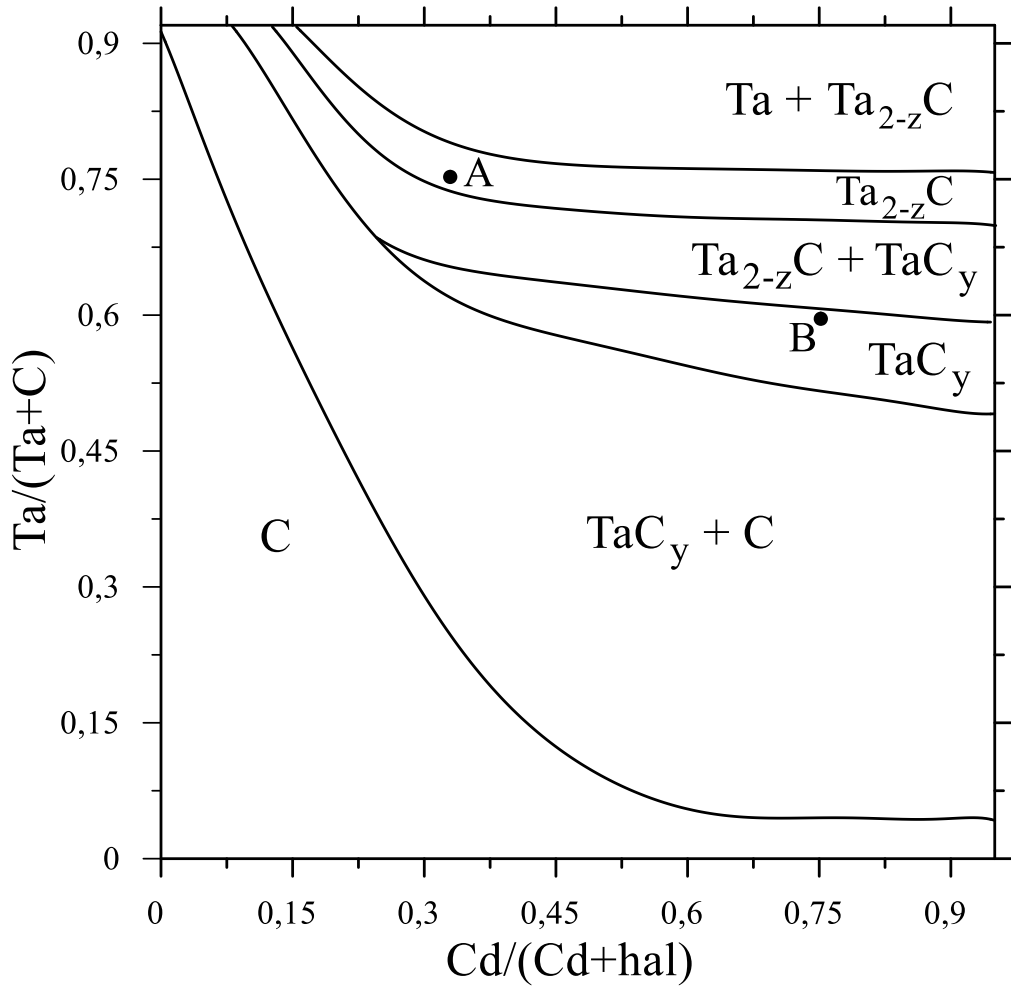


Рис. 3.13 – Области стабильности компонентов конденсированной фазы при $T = 973\text{K}$.

В качестве характеристики эффективности процесса осаждения покрытий использовалась степень превращения тантала в один из карбидов, которая оценивалась мольной долей тантала – x_{Ta} , переходящего в конкретный карбид:

$$x_{Ta} = n_{Ta(c)} / N_{Ta} \quad (3.8),$$

где $n_{Ta(c)}$ – содержание тантала в карбиде, N_{Ta} – общее содержание тантала в системе. Изменение степени превращения тантала в карбиды в зависимости от соотношений исходных реагентов при температуре $T = 973\text{K}$ представлено на рис. 3.14.

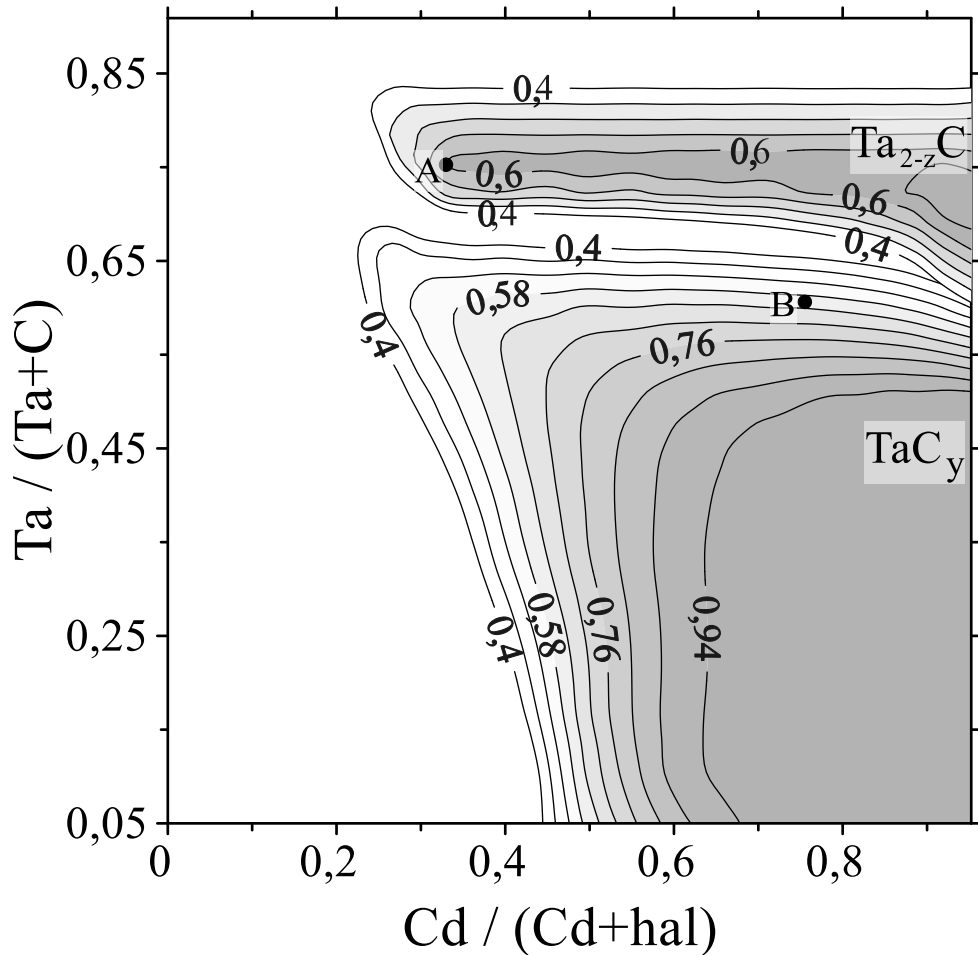


Рис. 3.14 – Термодинамическая оценка степени превращения тантала в карбиды в зависимости от соотношений реагентов при температуре $T = 973$ К.

- Анализ данных о степени превращения тантала в карбиды (рис. 3.14) показал:
- степень превращения тантала в карбиды растет с ростом концентрации кадмия в смеси исходных реагентов;
 - в области существования однофазного карбида Ta_2C (рис. 3.13) степень превращения тантала в Ta_2C максимальна: $x_{Ta} \sim 0,6$ (рис. 3.14);
 - в области существования однофазного монокарбида тантала (рис. 3.11) степень превращения тантала в TaC также $x_{Ta} \sim 0,6$ (рис. 3.14);
 - максимальное превращение тантала в карбид $x_{Ta} \sim 0,9$ достигается только в двухфазной области $TaC + C$.

Анализ влияния температуры проводился для двух исходных составов реагентов, соответствующих точкам «А» (для $Ta_{2-z}C$) и «В» (для TaC_y) на рисунках 3.13 и 3.14, обеспечивающих получение чистых карбидов. В точке «А» соотношения реагентов

$Ta/(Ta+C) = 0,75$ ($Ta/C \sim 3$) и $Cd/(Cd+hal) = 0,33$ ($Cd/hal \sim 0,5$), а в точке «В» соотношения $Ta/(Ta+C) = 0,6$ ($Ta/C \sim 1,5$), $Cd/(Cd+hal) = 0,75$ ($Cd/hal \sim 3$).

На рисунке 3.15 представлены температурные зависимости равновесного состава конденсированных фаз, соответствующих составам реагентов в точках «А» и «В». Заштрихованы области существования $Ta_{2-z}C$ (рис. 3.15, а) и TaC_y (рис. 3.15, б).

Для состава «А» ($Ta_{2-z}C$) анализ зависимости (рис. 3.15, а) показывает:

- осаждение чистого карбида $Ta_{2-z}C$ ниже температуры $T \sim 840$ К невозможно из-за соосаждения галогенидов кадмия;
- формирование карбида $Ta_{2-z}C$, близкого по составу к однофазному, достигается в интервале температур $T = 965 \div 1075$ К (заштрихованная область на рис. 3.15, а);
- при повышении температуры в твердом растворе $TaC+Ta_2C$ увеличивается доля TaC , что приводит к росту нестехиометрии $Ta_{2-z}C$ (из-за снижения $2-z$) и, при температурах выше 1075 К, появляется дополнительная фаза TaC ;
- ниже 965 К система также становится двухфазной: наряду с $Ta_{2-z}C$ образуется Ta .

Для состава «В» анализ зависимости (рис. 3.15, б) показывает:

- близкий к однофазному TaC_y может быть получен в диапазоне температур $T = 840 \div 1100$ К;
- повышение температуры в этом интервале снижает содержание Ta_2C в твердом растворе $TaC+Ta_2C$, что приводит к увеличению параметра «у» в TaC_y (приближению к стехиометрии с увеличением содержания углерода);
- температурный интервал осаждения TaC_y , шире, чем для $Ta_{2-z}C$, а повышение температуры приводит к росту нестехиометрии в случае $Ta_{2-z}C$ и снижению нестехиометрии для TaC_y .

Представленные на рисунках 3.11, 3.13 - 3.15 результаты являются частными случаями трёхмерного массива данных зависимости равновесного состава, стабильности фаз и степени превращения тантала в системе « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ и He » от трех переменных – температуры T и соотношений $Ta/(Ta+C)$ и $Cd/(Cd+hal)$. Для практической реализации процесса необходим поиск оптимальных условий осаждения.

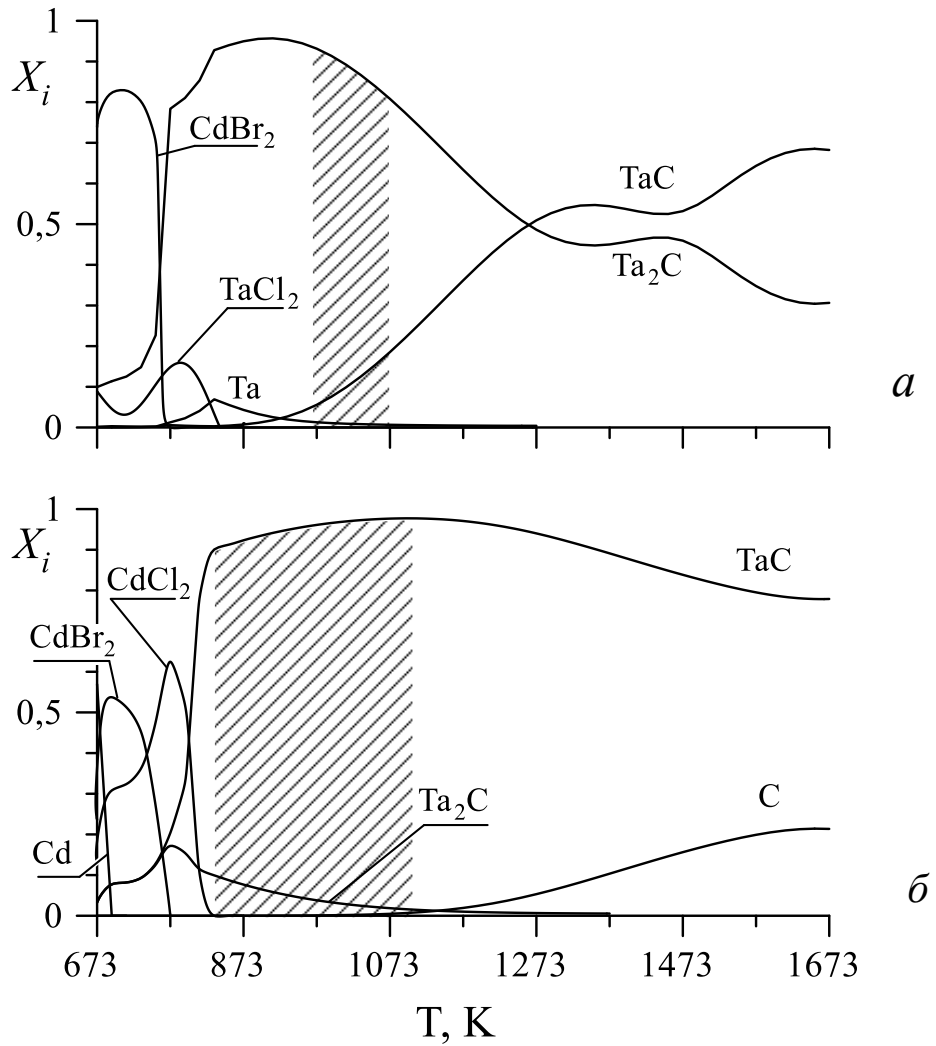


Рис. 3.15 – Температурные зависимости составов конденсированных фаз при соотношениях реагентов:

- а) $Ta/(Ta+C) = 0.75$, $Cd/(Cd+hal) = 0.33$; заштрихована область для $Ta_{2-z}C$;
 б) $Ta/(Ta+C) = 0,6$ и $Cd/(Cd+hal) = 0,75$; заштрихована область для TaC_y .

Выбор условий, которые следует считать оптимальными для осаждения карбидов, неоднозначен. Следующие термодинамически оптимальные условия осаждения были выбраны исходя из практической целесообразности:

- 1) температура осаждения не выше $T = 1200$ К;
- 2) карбид должен иметь необходимый состав с минимальным содержанием примесей;
- 3) степень превращения тантала в карбиды должна быть максимальна.

Одновременное выполнение перечисленных условий означает, что необходимо найти максимум целевой функции (степени превращения) при заданных граничных условиях (температуре и составе). Оценка термодинамически оптимальных условий

(табл.3.1) была проведена на основании анализа массива полученных равновесных составов для карбидов, имеющих разную нестехиометрию в диапазонах изменения y для TaC_y и z для $Ta_{2-z}C$ в соответствии с диаграммой состояния (рис. 3.12).

Для карбида $Ta_{2-z}C$ были выбраны несколько составов с максимальным содержанием тантала, близкие к левой границе области гомогенности $Ta_{1,915}C$ (рис. 3.12), а для TaC_y выбраны составы, близкие к составу $TaC_{0,88}$ с максимальной температурой плавления.

Таблица 3.1 – Термодинамически оптимальные условия получения карбидов тантала

Карбид	T , К	Ta/(Ta+C)	Cd/(Cd+hal)
$TaC_{0,91}$	913	0,6	0,75
$TaC_{0,875}$	1053	0,6	0,91
$TaC_{0,878}$	1133	0,67	0,5
$Ta_{1,91}C$	933	0,71	0,333
$Ta_{1,915}C$	973	0,75	0,333
$Ta_{1,90}C$	1073	0,75	0,4
$Ta_{1,88}C$	1093	0,75	0,4

Термодинамический анализ оценки оптимальных условий осаждения карбидов тантала (табл. 3.1) показал, что осаждение карбидов оптимально проводить при небольшом избытке тантала в по сравнению со стехиометрическим содержанием. Для осаждения TaC_y желательно соотношение $Ta / C = 1,5 \div 2$, а для $Ta_{2-z}C$ – соотношение $Ta / C = 2,45 \div 3$. Содержание кадмия меньше влияет стехиометрию получаемых карбидов. Однако для TaC_y желательно поддерживать содержание кадмия выше стехиометрического, а для $Ta_{2-z}C$ – стехиометрическое или немного выше.

Таким образом:

1) В результате термодинамического анализа системы « $TaBr_5-CCl_4-Cd$ » в широком диапазоне параметров ($T = 673 \div 1673$ К, $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па, при соотношениях $Ta / (Ta+C) = 0,01 \div 0,909$; $Cd / (Cd+hal) = 0 \div 0,952$ ($hal = Cl+Br$)) оценены равновесные составы компонентов системы, области стабильности конденсированных фаз, степень превращения тантала в карбиды, оптимальные параметры осаждения карбидов тантала.

2) Показано, что осаждение чистых карбидов тантала в рассматриваемой системе возможно при температурах выше $T = 840$ К, так как при более низких температурах будут соосаждаться примеси хлорида кадмия.

3) Монокарбид тантала TaC_y ($y = 0,815 \div 1$) стабилен в интервале температур $T = 840 \div 1100$ К. При 973 К однофазный TaC_y формируется в области соотношений исходных реагентов: $Ta/C \approx 1,5$ ($Ta/(Ta+C) \sim 0,6$) и $0,4 < Cd/hal < 9$, а степень превращения тантала в карбид достигает $\sim 0,6$.

4) Карбид $Ta_{2-z}C$ ($z = 0,085 \div 0,199$) стабилен в более узком интервале температур $T = 960 \div 1070$ К. При 973 К однофазный $Ta_{2-z}C$ формируется в области соотношений исходных реагентов: $Ta/C = 3$ и $0,5 < Cd / hal < 9$, а максимальная степень превращения тантала в карбид составляет $\sim 0,6$.

5) Более высокая степень превращения тантала в карбиды $\sim 0,9$ возможна при осаждении двухфазных составов $TaC + C$ при соотношениях $0,1 < Ta / C < 1$ и $0,6 < Cd / hal < 9$.

6) Рекомендованы режимы, обеспечивающие получение карбидов с нестехиометрией, близкой к составам $Ta_{1,915}C$ и $TaC_{0,88}$. Показано, что для осаждения карбидов содержание тантала в газовой фазе должно быть немного выше стехиометрического для TaC_y соотношение $Ta / C = 1,5 \div 2$ и для $Ta_{2-z}C$ соотношение $Ta / C = 2,45 \div 3$. Концентрация кадмия должна быть близка к стехиометрической или немного выше.

3.4. Термодинамика газофазного осаждения карбидов гафния

Термодинамическое моделирование системы « $HfBr_4 - Me - CCl_4$ » с газом носителем гелием выполнялось с целью оценки применимости различных металлов-восстановителей $Me - Zn, Cd, Mg, Na$, а также для оптимизации процессов осаждения.

Расчеты равновесного состава проводились при следующих исходных параметрах:

- общее давление в реакционном пространстве $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па;
- мольные соотношения элементов в исходных реагентах:
 - $Hf/(Hf+C) = 0,909$; $Me / (Me+hal) = 0,5$ ($hal = Cl+Br$);

- $(\text{HfBr}_4 + \text{CCl}_4 + \text{Me}) / \text{He} = 10^{-3}$;
- температура реакционного пространства $T = 673 \div 1673 \text{ K}$;
- учитывалась возможность образования следующих компонентов газовой фазы: Cl , Cl_2 , Br , Br_2 , BrCl , CCl , C_2Cl , CCl_2 , CCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{Cl}_{n+1}$, CBr , CBr_2 , CBr_3 , CBr_4 , CCl_3Br , CClBr_3 , CCl_2Br_2 , Me , Me_2 , MeCl , Me_2Cl_4 , MeBr , MeBr_2 , Me_2Br_4 , Hf , HfBr_3 , HfBr_4 , C_n , HfCl и конденсированных: C , Me , Hf , HfC , MeCl_2 , MeBr_2 , HfBr_4 , HfCl_m ($m=2-4$).

Необходимые сведения о термодинамических свойствах перечисленных веществ содержатся в базе данных программного комплекса Астра, основу которого составляет информация, приведенная в справочнике [103], а также результаты расчётов термодинамических свойств, приведённые в главе 2 (п. 2.2). Для представления области гомогенности карбида использовалась модель идеальных твердых растворов.

Результаты расчётов

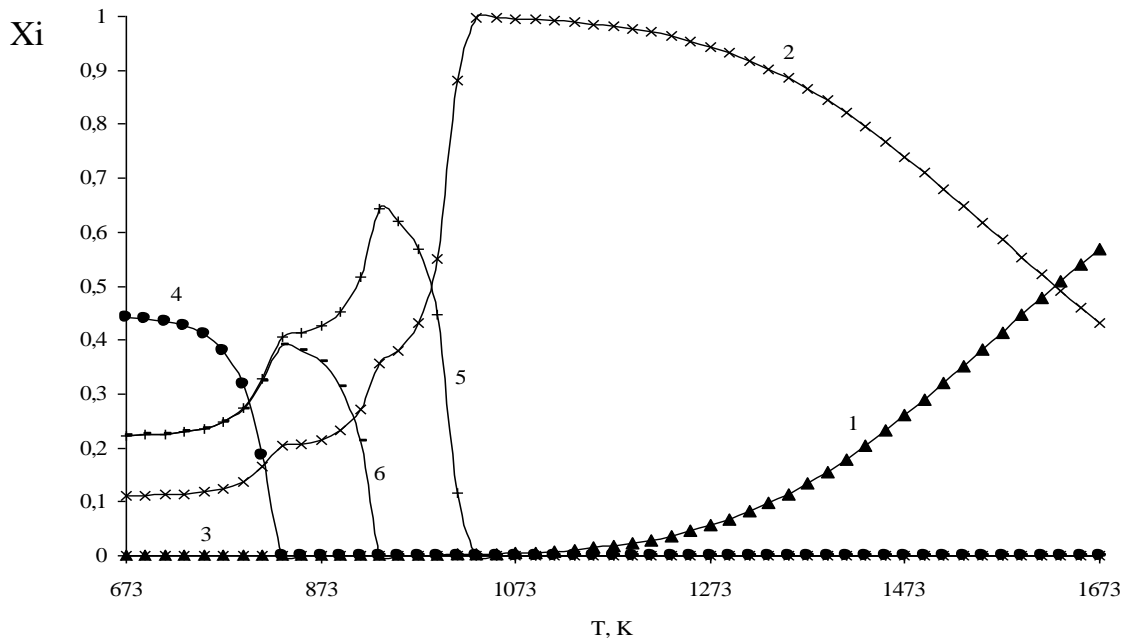
Расчёт температурных зависимостей равновесных концентраций компонентов при фиксированных соотношениях исходных реагентов представлен на рис. 3.16.

При взаимодействии HfBr_4 магнием (рис. 3.16, *а*) в интервале температур от 1033 до 1103 К содержание HfC максимально, при повышении температуры содержание HfC падает и увеличивается содержание углерода. Ниже 1033 К в конденсированной фазе находятся галогениды магния.

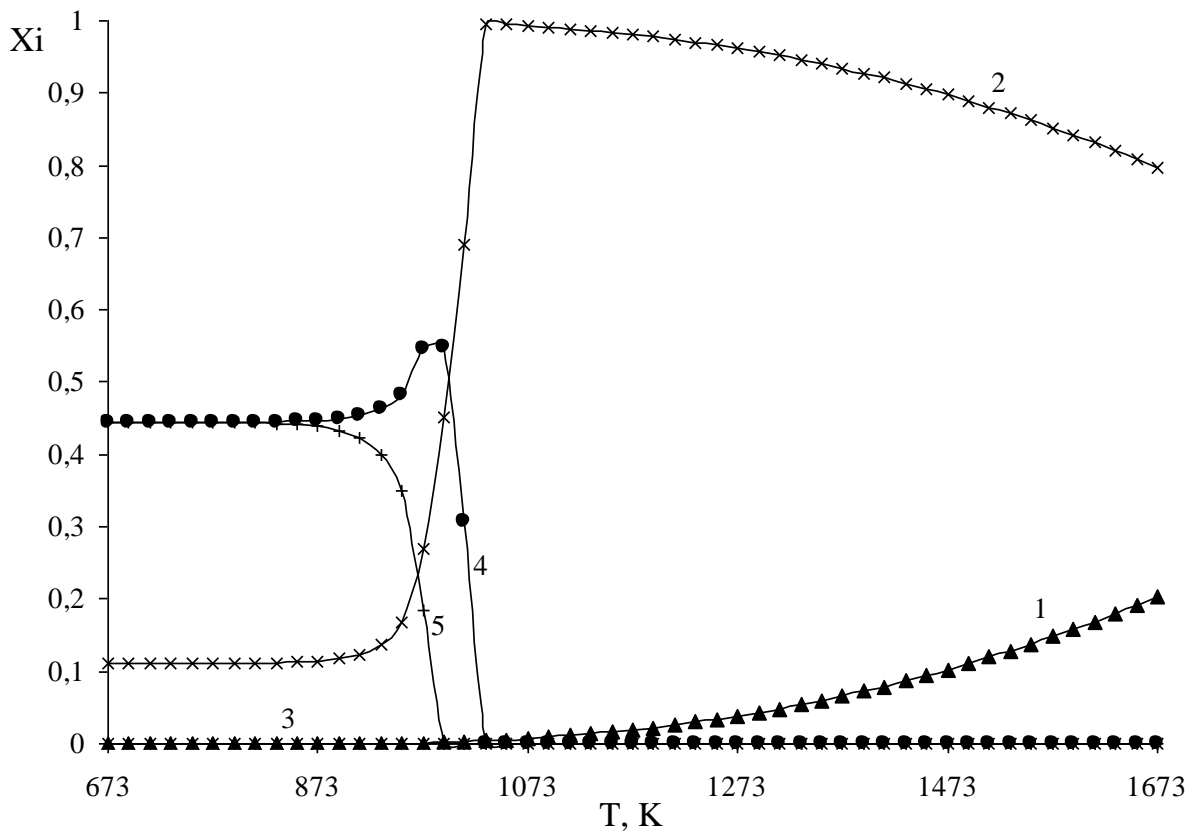
При взаимодействии HfBr_4 с натрием (рис. 3.16, *б*), как и в случае с магнием, HfC может быть получен в интервале температур от 1033 К до 1103 К, а при повышении температуры растёт содержание углерода. Ниже 1033 К в конденсированной фазе находятся галогениды натрия.

Сравнительный анализ результатов расчётов показал, что для осаждения HfC в системе $\text{HfBr}_4 - \text{Me} - \text{CCl}_4$ ($\text{Me} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Na}$) наиболее приемлемым восстановителем является Mg . Использовать Na технически более сложно. Высокая активность магния и натрия может привести к взаимодействию реагентов в газовой фазе и осаждению неплотных порошкообразных покрытий. Для предотвращения данного процесса желательно проводить смешение реагентов вблизи подложки.

Предварительные расчёты также показали, что применение в качестве восстановителя паров кадмия или цинка по характеристикам и результатам практически не отличается от восстановления водородом в системе $\text{HfBr}_4 - \text{H}_2 - \text{CCl}_4$.



a



б

Рис. 3.16 – Температурная зависимость состава конденсированной фазы X_i (мол. доли) при восстановлении $HfBr_4$:

а) магнием: 1 – C; 2 – HfC; 3 – Hf; 4 – Mg; 5 – $MgCl_2$; 6 – $MgBr_2$,

б) натрием: 1 – C; 2 – HfC; 3 – Hf; 4 – NaCl; 5 – NaBr.

Для выбранной системы «HfBr₄ – Mg – CCl₄» основная реакция взаимодействия получения карбида: $\text{HfBr}_4 + \text{CCl}_4 + 4\text{Mg} = \text{HfC} + 2\text{MgBr}_2 + 2\text{MgCl}_2$.

При проведении термодинамического анализа учитывалось, согласно фазовой диаграмме [453], наличие области гомогенности HfC_{1-x}, которая находится в диапазоне $(1 - x) = 0,7 \div 1$ (при температуре $T = 1073$ К).

Для определения оптимальных параметров осаждения варьировались соотношения компонентов в следующих пределах:

$$\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{C}) = 0,091 \div 0,909 \text{ и } \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{hal}) = 0,333 \div 0,909 \text{ (hal} = \text{Cl}+\text{Br}).$$

Всего было выполнено 999 индивидуальных расчётов, в результате которых получены данные о равновесном составе системы HfBr₄ – CCl₄ – Mg в зависимости от температуры T и соотношений реагентов Hf/(Hf+C) и Mg/(Mg+hal).

Состав конденсированной фазы в зависимости от соотношений реагентов при постоянной температуре $T = 1073$ К показан на рис. 3.17.

Установлено, что изменение доли магния в реакционной смеси относительно слабо влияет на состав конденсированной фазы. Увеличение концентрации магния приводит к снижению содержания углерода и повышению содержания гафния.

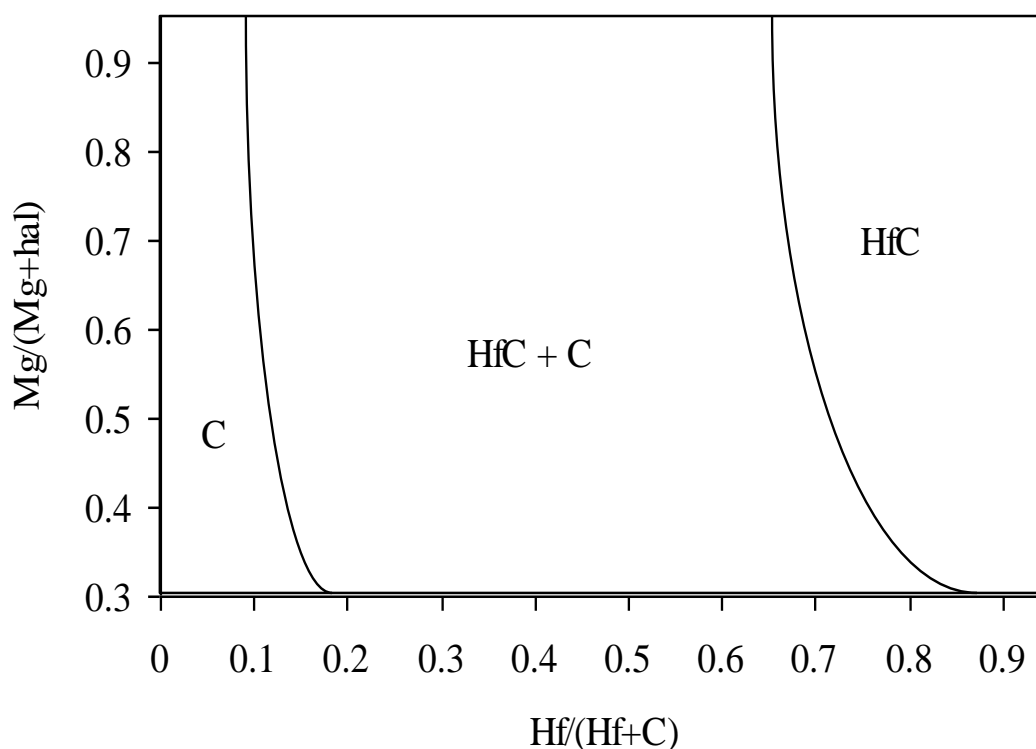


Рис. 3.17 – Состав конденсированной фазы в зависимости от соотношений реагентов при температуре $T = 1073$ К.

Состав покрытия зависит, в основном, от соотношения $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{C})$. Однофазный HfC (близкий к составу $\text{HfC}_{0,8}$) может быть получен при соотношениях $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{C}) = 0,7$ и выше, то есть, содержание гафния в реакционной смеси необходимо поддерживать выше стехиометрического (Hf/C более 2,5). При соотношениях $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{C})$ менее 0,7 образуется область карбида гафния с углеродом, а при соотношениях менее 0,15 осаждается чистый углерод. Образование HfC_{1-x} возможно уже при соотношении $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{hal}) > 0,33$, ($\text{Mg}/\text{hal} > 0,5$), что недостаточно для завершения реакции взаимодействия компонентов. Для получения карбидов желательно иметь избыток металла-восстановителя.

Анализ температурной зависимости состава конденсированной фазы (рис. 3.18) при постоянных соотношениях реагентов $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{C}) = 0,8$, $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{hal}) = 0,8$ показал, что ниже температуры ~ 973 К осаждение карбида гафния сопровождается соосаждением галогенидов магния, а повышение температуры приводит к росту нестехиометрии HfC_{1-x} и образованию свободного углерода.

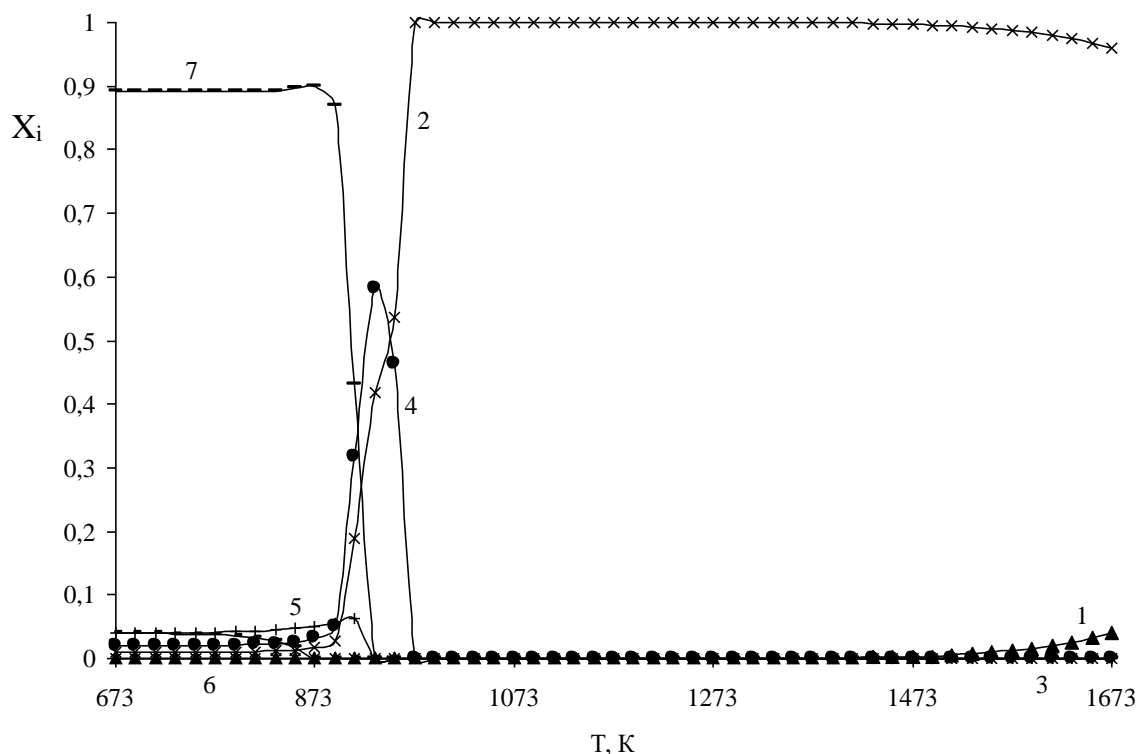


Рис. 3.18 – Температурная зависимость состава конденсированной фазы при соотношениях $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{C}) = 0,8$, $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{hal}) = 0,8$.

Обозначения: 1 – C, 2 – HfC , 3 – Hf, 4 – MgCl_2 , 5 – MgBr_2 , 6 – HfBr_3 , 7 – Mg.

Представленные на рис. 3.17 и 3.18 результаты являются частными случаями зависимости равновесного состава от температуры T и соотношений реагентов $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{C})$ и $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{hal})$.

При выборе оптимальных условий для осаждения карбида гафния предполагалось, что оптимальными являются следующие условия:

- а) температура осаждения должна быть менее 1173 К, а степень превращения гафния в карбиды максимальна;
- б) содержание примесей (HfBr_4 , Mg и др.) в покрытии должно быть минимально.

Одновременное выполнение указанных условий означает, что необходимо найти оптимальные условия при заданных ограничениях (температуре и составе).

В таблице 3.2 представлены оптимальные условия осаждения карбидных покрытий, при которых рекомендовано содержание гафния в реакционной смеси выше стехиометрического ($\text{Hf} / \text{C} \sim 4$). Также можно рекомендовать для осаждения и двукратный избыток магния.

Таблица 3.2 – Термодинамически оптимальные условия синтеза карбидов тантала.

T, К	Hf/(Hf+C)	Mg/[Mg+(Cl+Br)]	X _(C)	X _(HfC)	X _(Hf)
1073	0,8	0,8	0	0,99956	0,000438
1093	0,8	0,8	0	0,99963	0,00037
1133	0,8	0,8	2,48E-06	0,99973	0,000269
1153	0,8	0,8	4,21E-06	0,99976	0,000232
1173	0,8	0,8	7,04E-06	0,99979	0,000201

Таким образом, оценка равновесных составов системы $\text{HfBr}_4\text{-CCl}_4\text{-Mg}$ в зависимости от температуры и содержания реагентов показала, что получение однофазного карбида гафния в рассматриваемой системе возможно при температурах выше 1073 К. При этом синтез HfC_{1-x} содержание гафния и магния в реакционной смеси желательно задавать выше стехиометрического.

3.5. Анализ лимитирующих стадий процесса осаждения

Модель анализа стадий процесса

Химическое газофазное осаждение (CVD) в проточном реакторе представляет собой сложный гетерогенный процесс, общая скорость которого лимитируется наиболее медленной стадией (см. п. 1.2). Для систем, рассмотренных в Главе 3, анализ включает оценку вклада следующих стадий:

Стадия 1 – диффузия в газовой фазе – транспорт реагентов (TaBr_5 , MoCl_5 , Cd , CCl_4) из основного потока к поверхности подложки через пограничный слой;

Стадия 2 – гетерогенная реакция восстановления с выделением твердой фазы (Ta , Mo , TaC), сопровождающаяся адсорбцией реагентов на поверхности подложки (покрытия) и десорбцию газообразных продуктов (CdBr_2 , CdCl_2).

Стадия 3 – твердофазные процессы на границе раздела – диффузия осаждаемых элементов (Ta , Mo) в материал подложки (Fe , Cr , Ni , C и др.) и их химическое взаимодействие с образованием переходного слоя.

Количественный анализ кинетических ограничений выполнен для трех термодинамически наиболее перспективных систем: « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ ». Расчеты проведены для условий ламинарного течения газа-носителя (гелий) в трубчатом реакторе в интервале температур 600–1100 К. Приняты следующие параметры: материал реактора и подложки – сталь 12Х18Н10Т, внутренний диаметр реактора: $d = 20$ мм, длина изотермической зоны нагрева: $L = 10$ см, объемный расход газа-носителя при нормальных условиях: $Q_0 = 2,5 \times 10^{-6}$ м³/с (2,5 см³/с); парциальное давление каждого реагента на входе в реактор: $P_i = 10$ Торр ($1,33 \times 10^3$ Па).

Стадия 1 – диффузия в газовой фазе

Скорость подвода реагентов оценивалась через плотность диффузионного потока J_d в соответствии с первым законом Фика:

$$J_d = Dg \cdot (C_b - C_s) / \delta_D,$$

где: Dg – коэффициент молекулярной диффузии реагента в гелии; C_b и C_s – концентрации реагента в потоке и у поверхности подложки; δ_D – эффективная толщина диффузионного пограничного слоя.

1) Расчет $Dg(T)$ проводился в приближении кинетической теории газов, для неполярных молекул $D \sim T^{(3/2)}$ [454]. За базовое значение при $T_0 = 293$ К для системы He – TaBr₅ принят коэффициент диффузии смеси $D_0 = 9,4 \times 10^{-5}$ м²/с [454] (на основании экспериментальных данных по диффузии бромидов в гелии). Температурная зависимость рассчитывалась по формуле: $D(T) = D_0 \cdot (T/T_0)^{3/2}$.

2) Толщина пограничного слоя δ_D оценивалась при ламинарном течении в реакторе с диаметром d и через параметр Шмидта (Sc) [43]: $\delta_D \approx 0,5d / Sc^{1/3}$, где $Sc = \nu/D$, а $\nu = \mu/\rho$ – кинематическая вязкость гелия. Значения динамической вязкости $\mu(T)$ и плотности $\rho(T)$ при соответствующих температурах брались из справочника [454].

3) Концентрации в потоке C_b рассчитывали из уравнения состояния идеального газа: $C_b = Pi/RT$, где парциальное давление реагента $Pi = 10$ Торр = 1333 Па. Максимальный диффузионный поток оценивался при $C_s = 0$, что соответствует быстрым поверхностным реакциям при диффузионном контроле.

Стадия 2 – гетерогенная реакция на поверхности

Скорость гетерогенной химической реакции первого порядка по лимитирующему реагенту (TaBr₅ или MoCl₅) оценивалась по уравнению [455]:

$$J_{rxn} = k \cdot C_s,$$

где k – эффективная константа скорости поверхностной реакции, зависящая от температуры по закону Аррениуса: $k(T) = k_0 \cdot \exp(-Ea/RT)$. Ввиду отсутствия прямых экспериментальных данных по кинетике рассматриваемых реакций, оценка параметров k_0 и Ea была выполнена на основе методов химической кинетики и теории переходного состояния.

1) Энергия активации Ea оценивалась по эмпирической зависимости $Ea \sim 0,28 E_{св}$, где $E_{св}$ – энергия разрываемой связи. [456]. Использовались справочные данные по энергиям связей Ta–Br (340 кДж/моль), Mo–Cl (320 кДж/моль) и C–Cl (327 кДж/моль) [331]. Были получены следующие оценки:

для TaBr₅–Cd : $Ea \approx 95$ кДж/моль; для MoCl₅–Cd : $Ea \approx 90$ кДж/моль;

для TaBr₅–CCl₄–Cd : $Ea \approx 105$ кДж/моль, (с учётом вклада образования связи Ta–C).

2) Для оценки k_0 использовалось уравнение теории переходного состояния [457]:

$$k_0 = l (k_B T/h) \exp(\Delta S/R),$$

где k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $l \sim 3 \cdot 10^{-10}$ м – характерная толщина монослоя, ΔS – энтропия активации (от -40 до -100 Дж/моль·К). При средней

температуре 900 К для системы $\text{MoCl}_5\text{-Cd}$ ($\Delta S \approx -60$ Дж/моль·К): $k_0 \approx 2 \cdot 10^4$ см/с, для системы $\text{TaBr}_5\text{-Cd}$ ($\Delta S \approx -50$ Дж/моль·К) расчет дает величину $k_0 \approx 2,5 \cdot 10^4$ см/с, для системы $\text{TaBr}_5\text{-CCl}_4\text{-Cd}$ ($\Delta S \approx -45$ Дж/моль·К): рассчитано $k_0 \approx 3 \cdot 10^4$ см/с.

Критерий идентификации лимитирующей стадии

Для количественного разграничения областей диффузионного и кинетического контроля использован безразмерный критерий Дамкёлера (Da) [455], определяемый как отношение характеристического времени пребывания газа в реакционной зоне τ_{np} к характеристическому времени поверхностной реакции τ_{rxn} :

$$Da = \tau_{np} / \tau_{rxn} = k \cdot (S/V) \cdot \tau_{np}, \quad \text{с учетом} \quad \tau_{np} = L \cdot S_{сеч} / Q(T) = L \cdot (\pi d^2 / 4) / Q_0 \cdot (T/T_0),$$

где k – константа скорости реакции, S/V – удельная поверхность реактора (отношение поверхности осаждения к объёму реактора), L – длина изотермической зоны нагрева, d – внутренний диаметр реактора, $S_{сеч} = \pi d^2 / 4$ – площадь сечения реактора, $Q(T)$ – объёмный расход газа при температуре T , Q_0 – объёмный расход газа при нормальных условиях, T – температура в зоне реакции.

Физический смысл критерия Дамкёлера:

- а) $Da < 0,1$ – лимитирует химическая реакция на поверхности (кинетический контроль);
- б) $0,1 < Da < 1$ – переходная область (смешанный контроль);
- в) $Da > 1$ – лимитирует диффузия в газовой фазе (диффузионный контроль).

Стадия 3 – твердофазные процессы на границе раздела

Скорость твердофазной диффузии элементов покрытия в подложку оценивалась с использованием первого закона Фика для твердого тела:

$$J_s = -D_s \cdot \Delta C / \Delta x,$$

где: D_s – коэффициент твердофазной диффузии, $\Delta C / \Delta x$ – градиент концентрации диффундирующего элемента. Температурная зависимость $D_s(T)$ оценивалась по уравнению: $D_s(T) = D_{s0} \cdot \exp(-E_a / RT)$, где E_a – энергия активации диффузии. Для диффузии атомов Та, Мо в аустенитной матрице ($\gamma\text{-Fe}$) принимались типичные значения $E_a = 250\text{--}300$ кДж/моль, $D_{s0} = 10^{-5}\text{--}10^{-4}$ м²/с [458].

Скорость роста нового слоя с образованием новых фаз (например, Fe_2Ta) в результате твердофазной реакционной диффузии оценивалась параболическим законом: $x^2 = 2 k_p t$, где k_p – параболическая константа скорости роста, имеет температурную зависимость: $k_p(T) = k_{p0} \cdot \exp(-E_a / RT)$. Для систем переходный металл – железо значения E_a составляют 180–250 кДж/моль [458]. Для оценки k_p при

образовании Fe_2Ta на стали 12X18H10T использовали подобие с системами Fe–Ti и Fe–Nb, для которых при 1100 К экспериментальные значения $k_p \approx 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ [459].

Результаты расчетов и идентификация лимитирующих стадий

Результаты расчетов по описанным выше методикам для диапазона температур 600 – 1100 К с шагом 100 К сведены в таблицу 3.3. На основе данных таблицы далее проведен анализ лимитирующих стадий для каждой из систем.

Таблица 3.3 – Сравнительная характеристика скоростей стадий и критерия Da .

Т, К	τ_{np} , с	Стадия 1 – диффузия		Стадия 2 – реакция				Стадия 4 – тв. фаза	
		$Dg, 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$	$J_d, \text{ моль}/(\text{м}^2\text{с})$	$k, \text{ см}/\text{с}$ (Ta – Cd)	$k, \text{ см}/\text{с}$ (Mo – Cd)	$k, \text{ см}/\text{с}$ (Ta – C)	Da (Ta – Cd)	$Ds, \text{ м}^2/\text{с}$ Ta в Fe	$k_p (\text{Fe}_2\text{Ta}), \text{ м}^2/\text{с}$
600	2,60	1,75	0,06	$1,4 \times 10^{-4}$	–	–	0,01	$< 10^{-20}$	$< 10^{-19}$
700	2,23	2,21	0,08	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-4}$	0,05	$\sim 10^{-19}$	$\sim 10^{-18}$
800	1,95	2,70	0,10	$1,6 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$	0,36	$\sim 10^{-18}$	$\sim 10^{-17}$
900	1,73	3,22	0,12	$7,7 \times 10^{-2}$	0,12	$2,4 \times 10^{-2}$	1,57	$\sim 10^{-17}$	$\sim 10^{-16}$
1000	1,56	3,77	0,15	0,28	0,40	$9,8 \times 10^{-2}$	5,0	$\sim 10^{-16}$	$\sim 10^{-15}$
1100	1,42	4,35	0,17	0,77	1,06	0,31	12,8	$\sim 10^{-15}$	$\sim 10^{-14}$

Примечание: Для системы TaBr₅–CCl₄–Cd (Ta–C) при 1100 К значение $Da = 1,35$, что соответствует началу диффузионного контроля. Значения k_p для Fe_2Ta приведены по аналогии с системами Fe–Ti и Fe–Nb [459].

В области кинетического контроля (600–700 К) критерий Дамкёлера $Da \ll 0,1$ для всех систем указывают на лимитирование скорости процесса поверхностной реакцией. Поверхность подложки насыщена реагентами ($C_s \approx C_b$), но скорость их химического превращения низка. Термодинамические расчеты (пп. 3.1 - 3.3) показывают, что в данной области температур для всех систем возможно соосаждение примесных фаз: MoO₂, Ta₂O₅, Cd; CdCl₂, CdBr₂, которые могут дополнительно блокировать активные центры роста, снижая скорость реакции.

Твердофазные процессы при этих температурах «заморожены»: коэффициент диффузии $Ds (Ta) < 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$, константа роста $k_p < 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, что исключает образование переходных слоев за разумное время процесса.

В переходной области (800–900 К) экспоненциальный рост $k(T)$ приводит к выравниванию скоростей диффузии и реакции. Начинается устойчивый рост покрытия, однако состав осадка может немного отличаться от равновесного.

Для системы TaBr₅–Cd при 800 К $Da = 0,36$, а при 900 К $Da = 1,57$, что соответствует переходу от кинетического контроля к диффузионному.

Для системы $\text{MoCl}_5\text{-Cd}$ переход затянут в область более высоких температур 900 К из-за меньшей константы скорости $Da = 0,63$ (переходная область). Термодинамические расчеты (п.3.1) показывают, что чистый молибден может быть получен выше ~ 800 К, но в области недостатка кадмия относительно стехиометрии.

Для системы $\text{TaBr}_5\text{-CCl}_4\text{-Cd}$ сохраняется кинетический контроль ($Da = 0,13$ при 900 К). Осаждение чистых карбидов тантала, согласно термодинамическому анализу (п. 3.3.), возможно при $T > 840$ К. При более низких температурах сосаждаются примеси CdCl_2 и CdBr_2 , блокирующие активные центры и снижающие скорость.

Твердофазная диффузия активируется: D_s (Ta) $\sim 10^{-18}\text{-}10^{-17}$ м²/с, но скорость роста интерметаллидного слоя ($k_p \sim 10^{-16}\text{-}10^{-15}$ м²/с) недостаточна для формирования значимой прослойки за время осаждения (1–2 часа).

В области диффузионного контроля (≥ 1000 К) для систем $\text{TaBr}_5\text{-Cd}$ и $\text{MoCl}_5\text{-Cd}$ Da увеличивается до значений 5 и более, что указывает на значительное превышение скорости химической реакции над скоростью массопереноса. Реагенты расходуются практически мгновенно по достижении поверхности ($C_s \rightarrow 0$), а скорость осаждения слабо зависит от температуры и определяется интенсивностью массопереноса через пограничный слой. Термодинамические расчеты (пп. 3.1, 3.2) подтверждают, что в области $T > 950\text{-}1000$ К возможно получение чистых однофазных покрытий Ta и Mo без примесей галогенидов и оксидов.

Важным следствием повышения температуры является активация твердофазных процессов на границе раздела «покрытие-подложка». Хотя скорость твердофазной диффузии ($J_s \sim 10^{-9}$ моль/м²·с для Ta) на 3–4 порядка ниже скорости газовых стадий, её вклад в формирование интерфейсного слоя между покрытием и подложкой становится существенным. Согласно термодинамическому анализу (рис. 3.8, 3.9), при осаждении Ta на сталь 12X18H10T формируется диффузионная зона с включениями интерметаллида Fe_2Ta .

Расчёты показывают: при 1000 К $k_p \approx 10^{-15}$ м²/с, что соответствует росту слоя Fe_2Ta толщиной $\sim 1,8$ мкм за 1 час. При 1100 К k_p возрастает до $\sim 10^{-14}$ м²/с, и за то же время формируется прослойка толщиной ~ 6 мкм, соизмеримая с толщиной функционального покрытия.

Известны два механизма фазообразования на границе раздела [460]:
1) образование твёрдого раствора элементов покрытия и подложки (в течение

инкубационного периода) с выделением новой фазы после достижения предела растворимости; 2) прямое образование зародышей новой фазы на границе в результате гетерогенной химической реакции. Для системы Ta – сталь 12X18H10T более вероятен первый механизм: компоненты обладают заметной (хотя и ограниченной) взаимной растворимостью в твёрдом состоянии, а расчётное время формирования слоя интерметаллида достаточно велико, что исключает его возникновение по второму механизму в начальный момент контакта.

Особенности системы TaBr₅–CCl₄–Cd

Введение CCl₄ значительно меняет кинетику процесса. Из-за высокой энергии активации образования карбида тантала ($E_a = 105$ кДж/моль) константа скорости k растёт с температурой медленнее, чем в безуглеродных системах. Как следствие, только при 1100 К число Da немного превышает 1 (составляет 1,35), что свидетельствует о переходе в область диффузионного контроля, поэтому для получения однофазного TaC требуются либо более высокие температуры, либо увеличение времени пребывания газа в реакционной зоне, хотя термодинамический анализ (п.3.3) и показал, что осаждение однофазного TaC возможно в интервале температур выше 840 К, а Ta₂C выше 960 К.

Таким образом, на основе рассчитанных значений критерия Дамкёлера (Da) установлены температурные области лимитирующих стадий для систем:

1) TaBr₅–Cd: при 600–700 К – область кинетического контроля ($Da < 0,1$); при 800–900 К – переходная область ($0,1 < Da < 10$); при ≥ 1000 К – диффузионный контроль в газовой фазе ($Da > 1$);

2) MoCl₅–Cd: переход к диффузионному контролю смещён в область более высоких температур (>900 К) по сравнению с системой TaBr₅–Cd;

3) TaBr₅–CCl₄–Cd: вплоть до 1000 К сохраняется кинетический контроль, переход к диффузионному контролю прогнозируется лишь при 1100 К ($Da = 1,35$).

При температурах ≥ 1000 К для систем TaBr₅–Cd и MoCl₅–Cd, скорость твердофазной диффузии возрастает и становится возможным образование продуктов взаимодействия (например, Fe₂Ta), что наиболее вероятно после достижения предела взаимной растворимости элементов в интерфейсной зоне покрытие-подложка. Образование Fe₂Ta без примесей CdBr₂ термодинамически вероятно при $T > 1073$ К.

3.6. Выводы

Термодинамический анализ процессов газофазного восстановления галогенидов металлами-восстановителями (Cd, Zn, Mg) позволил оценить оптимальные параметры получения покрытий металлов (Mo, Ta) и карбидов (TaC, Ta₂C, HfC).

1. Осаждение молибдена. Для получения чистых молибденовых покрытий рекомендуется восстановление MoCl₅ кадмием при температурах выше 800 К при соотношениях реагентов, близких к стехиометрическим. Для эффективного удаления кислорода на начальной стадии необходим недостаток кадмия ($Cl/Cd > 2/1$). Его избыток подавляет образование летучих оксихлоридов и способствует загрязнению покрытия оксидными фазами (MoO₂).

2. Осаждение тантала. Среди рассмотренных систем (TaCl₅, TaBr₅, TaI₅ с Zn и Cd) оптимальной для осаждения тантала является система TaBr₅-Cd, в которой термодинамически возможно получение тантала при $T > 750$ К. При осаждении тантала на сталь 12Х18Н10Т выше 1000 К прогнозируется формирование диффузионной интерфейсной зоны, а выше 1073 К – формирование Fe₂Ta (без примесей CdBr₂).

3. Осаждение карбидов тантала и гафния:

В системе TaBr₅-CCl₄-Cd формирование однофазного TaC вероятно при $T = 840$ –1100 К при соотношении $Ta/C = 1,5$ –2 и избытке кадмия $0,4 < Cd/hal < 9$, карбид Ta_{2-z}C стабилен при $T = 960$ –1070 К, избытке тантала $Ta/C = 2,45$ –3 и $0,5 < Cd/hal < 9$.

В системе HfBr₄-CCl₄-Mg однофазный HfC_{1-x} может быть получен при $T > 1073$ К и избытке гафния ($Hf/C \geq 4$) и магния ($Mg/hal \geq 2$).

4. Сопоставление термодинамического и кинетического анализов показывает, что термодинамически разрешённое образование Mo, Ta и карбидов ниже 800 К подавляется низкой скоростью поверхностной реакции и блокировкой активных центров примесями. Только в областях смешанного (800-900 К) и диффузионного контроля выше 900 К реализуются одновременно термодинамические и кинетические условия осаждения чистых однофазных покрытий. Таким образом, термодинамический прогноз дает необходимые условия осаждения, а кинетический анализ определяет достаточные условия по температуре.

5. Достоверность термодинамического моделирования и результатов оценки оптимальных условий получения покрытий определяется совокупностью погрешностей, основными из которых являются следующие:

5.1. Методологические погрешности, связанные с гипотезой о достижении системой состояния равновесия. Для CVD-процессов приближение локального равновесия в приповерхностной области полностью обосновано только для области диффузионного контроля (тут выше 800 К). Кроме того, применение в некоторых расчетах методики условного частичного равновесия (п. 1.4.2) позволило учесть отклонения рассматриваемых систем от равновесного состояния.

5.2. Вычислительные погрешности зависят от шага варьирования входных параметров. Средняя погрешность задания температуры составляла ± 10 град, а погрешность определения соотношений реагентов $\pm 0,03$, что вполне приемлемо для решения поставленных задач.

5.3. Полнота набора компонентов повышалась за счет включения в расчеты максимального числа компонентов. Дополнительно уточнить результаты можно было бы, например, за счет включения в расчеты карбидов Ta_4C_3 , Ta_6C_5 , при условии, что их термодинамические свойства будут определены.

5.4. Точность термодинамических данных. Исходные термодинамические данные (например, для TaC и Ta_2C) не всегда соответствуют стехиометрическим составам компонентов, что влияет на результаты расчётов границ областей гомогенности и на точность оценки оптимальных условий осаждения, в данном случае карбидов. Для повышения точности расчетов области нестехиометрии подобных соединений моделировались твердыми растворами.

Таким образом, использованные методы повышения точности обеспечили общую высокую достоверность расчетов для решения главной задачи: определения равновесных составов системы и оценки оптимальных термодинамических параметров получения металлических покрытий и карбидов.

Глава 4. Физико-химические основы практических приложений CVD-процессов

4.1. Требования к организации CVD-процессов с металлами-восстановителями

Термодинамический анализ, выполненный в главах 2 и 3, определил оптимальные условия осаждения тугоплавких покрытий в системах «галогенид металла – металл-восстановитель». Ключевым результатом этого анализа состоит в том, что применение металлов-восстановителей термодинамически позволяет получать чистые покрытия при температурах на 150–250 К ниже, чем в традиционных водородных процессах. Однако практическая реализация процесса восстановления металлами требует решения одновременно нескольких физико-химических проблем.

Первая проблема – раздельная подача реагентов. Восстановление в системах с металлами-восстановителями («TaBr₅–Cd», «MoCl₅–Cd») термодинамически разрешено в широком диапазоне температур, поэтому преждевременное смешение паров галогенида и металла-восстановителя приводит к образованию конденсированной фазы в газовом тракте, а не на подложке. Следовательно, смешение реагентов должно проводиться только вблизи нагретой подложки.

Вторая проблема – точный контроль концентраций. Области существования однофазных покрытий и примесных фаз разделены узкими концентрационными границами. Так, в системе TaBr₅–Cd при соотношении Br/Cd от 2/1 до 10/1 чистый тантал осаждается выше 750 К, тогда как при Br/Cd от 1/1,3 до 1/10 — только выше 970 К. Это требует прецизионного задания концентраций паров реагентов, что может быть обеспечено только при достижении гетерогенного равновесия в испарителях.

Третья проблема – коррозионная стойкость материалов. Реакционная среда, содержащая пары галогенидов и металлов-восстановителей, химически агрессивна. Для обоснованного выбора конструкционных материалов должен быть проведен анализ взаимодействия реагентов с материалами реактора и подложек с

использованием той же методологии термодинамического моделирования, которая применена в главах 2–3.

Решение этих трех проблем определило структуру настоящей главы: анализ и отработка схем подачи реагентов на кварцевых прототипах (раздел 4.2), функциональная организация процесса (раздел 4.3), физико-химические основы дозирования (раздел 4.4), термодинамический анализ и обоснование выбора коррозионностойких материалов (раздел 4.5), организация реакционного пространства с отдельной подачей и смешением реагентов (раздел 4.6), технологическая реализация и управление параметрами (раздел 4.7), масштабирование подхода для изделий различной геометрии (раздел 4.8).

Предложенный в работе новый методический подход к осаждению покрытий, заменяющий водородное восстановление галогенидов на восстановление металлами-восстановителями, потребовал решения принципиальных физико-химических проблем, связанных с организацией процесса осаждения и оптимизацией условий протекания процессов осаждения. Отсутствие готовых технических решений обусловило необходимость создания специализированной экспериментальной базы.

Требования к экспериментальным установкам (далее – ЭУ) были сформулированы на основе системного анализа литературных данных, представленного в Главе 1. Были учтены: принципиальные схемы осаждения (п. 1.1, 1.2), термодинамические и физико-химические свойства используемых реагентов и прекурсоров (п. 1.6), конструктивные ограничения и особенности существующего CVD-оборудования (п. 1.7). Обобщение указанных сведений позволило определить критерии и требования для проведения газофазного осаждения в системах «галогенид металла– металл-восстановитель»:

1. Функциональное назначение. Экспериментальная установка является лабораторным исследовательским комплексом для направленного синтеза тугоплавких покрытий методом химического газофазного осаждения, обеспечивающим:

- исследование фундаментальных закономерностей формирования покрытий, в том числе на поверхностях сложной геометрии, в зависимости от состава газовой фазы и условий массопереноса;
- изучение термического разложения и окислительно-восстановительных превращений прекурсоров в заданном диапазоне температур и давлений;

– безопасность работы с химически активными средами путем включения в схему узлов очистки подаваемых газов и нейтрализации отработанных продуктов распада.

2. Типы процессов. Установка должна обеспечивать возможность проведения процессов пиролиза металлоорганических соединений и летучих галогенидов, их водородное восстановление, а также ключевой для данной работы процесс восстановления активными металлами-восстановителями.

3. Функциональная схема. Для реализации указанных процессов циркуляция реагентов должна включать последовательные стадии: глубокая очистка инертных газов-носителей от кислорода и влаги (во избежание окисления восстановителя), прецизионное дозирование и подача паров прекурсоров в реакционную зону, организация непосредственно реакционного пространства для гетерогенного осаждения и последующая нейтрализация/улавливание агрессивных отходящих газов и твердых продуктов неполного распада.

4. Управляемые параметры. В целях обеспечения контроля над процессом осаждения необходимо обеспечить контроль и регулирование следующих параметров:

- температура в реакционной зоне – вплоть до 1373 К;
- концентрации и соотношения паров реагентов, задаваемые термостатированием испарителей и регулированием скорости потоков газов-носителей;
- скорость перемещения образца, при обработке протяженных поверхностей.

5. Модульность конструкции. Для обеспечения универсальности и возможности модернизации ЭУ должна проектироваться по модульному принципу с единой автоматизированной системой управления.

Специфика химии восстановительных процессов с участием активных металлов потребовала проработки следующих научно-технических задач: а) обоснование выбора конструкционных материалов, стойких к циклическому воздействию галогенов и галогенидов металлов при высоких температурах; б) разработка методов и конструкций дозаторов и смесительных узлов; в) создание принципиальной компоновочной схемы и обеспечивающей ламинарность потоков.

4.2. Функциональная организация CVD-процесса

Апробация физико-химических принципов низкотемпературного осаждения с металлами-восстановителями была проведена на кварцевых прототипах. Экспериментальная кварцевая установка ЭУ-В (рис. 4.1), представляет собой вертикальный проточный реактор из кварцевого стекла, спроектированный для реализации газофазного осаждения молибдена при атмосферном давлении. В отличие от классической водородной технологии, химическая схема процесса предполагает использование альтернативного восстановителя – паров кадмия, реагирующих с пентахлоридом молибдена.

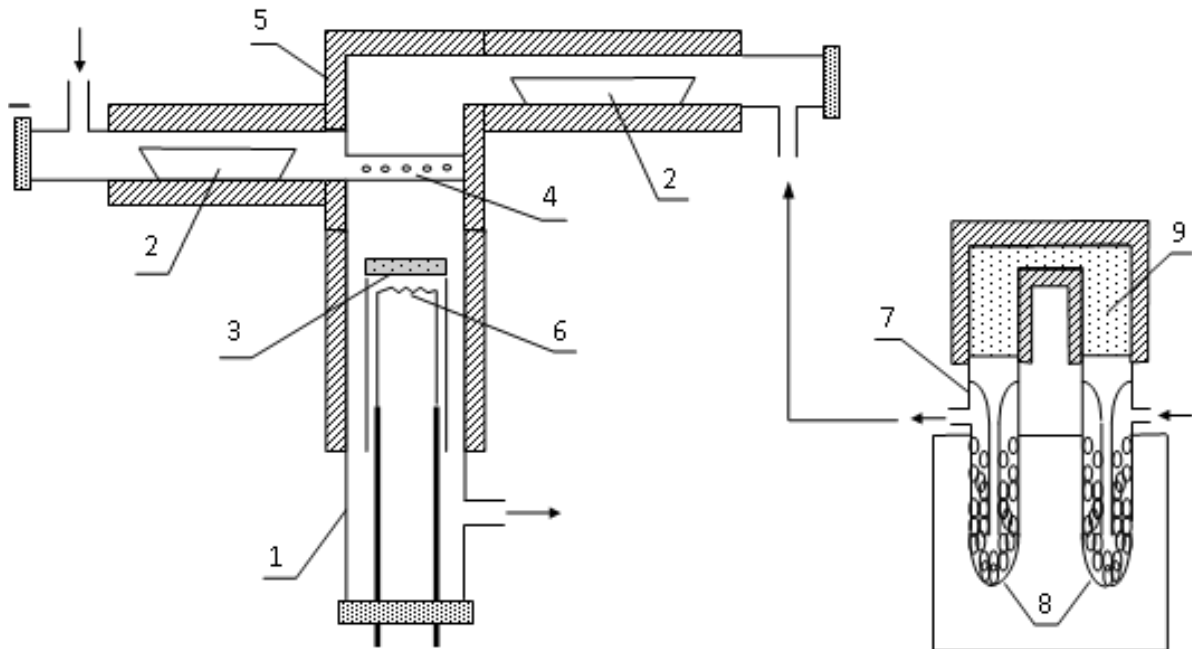


Рис. 4.1 – Схема установки ЭУ-В: 1 – реактор, 2 – испарители галогенида и металла-восстановителя, 3 – образец, 4 – смеситель, 5 – печи сопротивления, 6 – нагреватель образца, 7 – ловушка, 8 – цеолит в сосуде Дьюара, 9 – активированная медь.

Реагенты размещались в двух независимых испарителях 2, расположенных в верхней части реактора. Инертный газ-носитель He, проходя через испарители, насыщался парами MoCl_5 и Cd, после чего попадал в смеситель 4 и подавался на нагретый образец 3 сверху вниз. Температуры испарения (410 К для MoCl_5) и нагрева транспортных магистралей обеспечены многозонными печами сопротивления 5 с точностью термостатирования $\pm 2^\circ$. Температура образца, закреплённого в кварцевом

держателе, поддерживалась нагревателем 6 на уровне ~ 1073 К (точность $\pm 1^\circ$). Безопасность и чистота процесса обеспечивались системой очистки газа-носителя: ловушка 7 с цеолитом 8 охлаждалась жидким азотом в сосуде Дьюара, а верхняя секция 9 заполнялась активированной медью на силикагеле, нагретой до 450К.

Экспериментальная кварцевая установка ЭУ-Н (рис. 4.2) также была изготовлена из кварцевого стекла и использовалась для осаждения покрытий HfC. В отличие от установки ЭУ-В, газодинамическая схема подачи реагентов была организована «снизу-вверх». Испарители галогенида гафния и металла-восстановителя (магния) 2 были вынесены в нижнюю часть реактора, а поток насыщенных паров подавался на образец 3 через смеситель 4 восходящим потоком. В схему был введён сатуратор 9, содержащий четырёххлористый углерод (CCl_4) – источник углерода для формирования карбидной фазы.

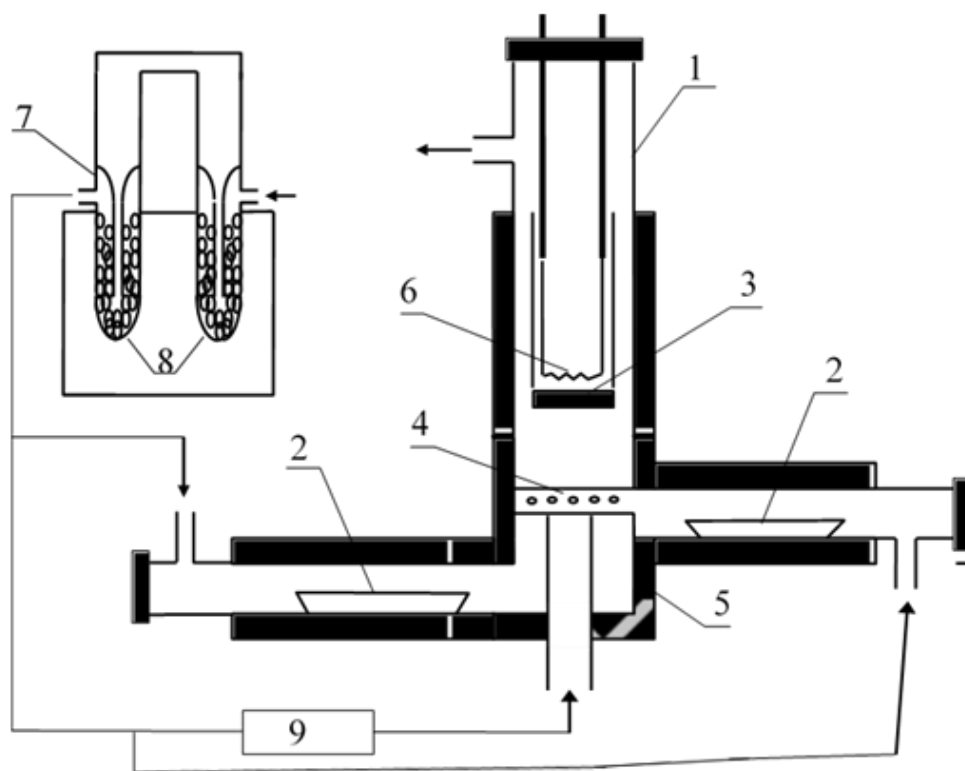


Рис. 4.2 – Схема установки ЭУ-Н: 1 – реактор, 2 – испарители галогенида гафния и металла-восстановителя, 3 – образец, 4 – смеситель, 5 – печи сопротивления, 6 – нагреватель образца, 7 – ловушка, 8 – ловушка с губчатым титаном, 9 – сатуратор, содержащий CCl_4 .

Многозонный нагрев 5 обеспечивал плавное профилирование температуры вдоль всего тракта подачи реагентов (точность $\pm 2^\circ$). Нагрев образца 6 осуществлялся до необходимых температур с точностью $\pm 1^\circ$. Для очистки He использовалась высокотемпературная ловушка 7 с губчатым титаном (600–700 К), который является геттером одновременно по отношению к O_2 , N_2 и H_2O и не требует криогенного охлаждения, что упрощало конструкцию.

Физико-химический анализ схем подачи газов в реакторах ЭУ-В и ЭУ-Н

Различие в направлении подачи реагентов в установках определяет устойчивость течения и однородность массопереноса в реакционной зоне. В реакторе ЭУ-В (рис. 4.1, подача сверху вниз) вынужденный поток реагентов направлен навстречу восходящему конвективному потоку, возникающему из-за нагрева. Как показано на рисунке 4.3, *а*, это приводит к образованию зоны циркуляции, где профиль скоростей меняет знак. Такая неустойчивость может приводить к задержке продуктов реакции в горячей зоне.

В реакторе ЭУ-Н (рис. 4.2, подача снизу вверх) направления потока реагентов и свободной конвекции сонаправлены (рис. 4.3, *б*), что обеспечивает более ламинарный и безотрывный режим течения [461]. Следует подчеркнуть, что рециркуляция газа, обусловленная естественной конвекцией, исчезает с уменьшением давления в реакционном пространстве.

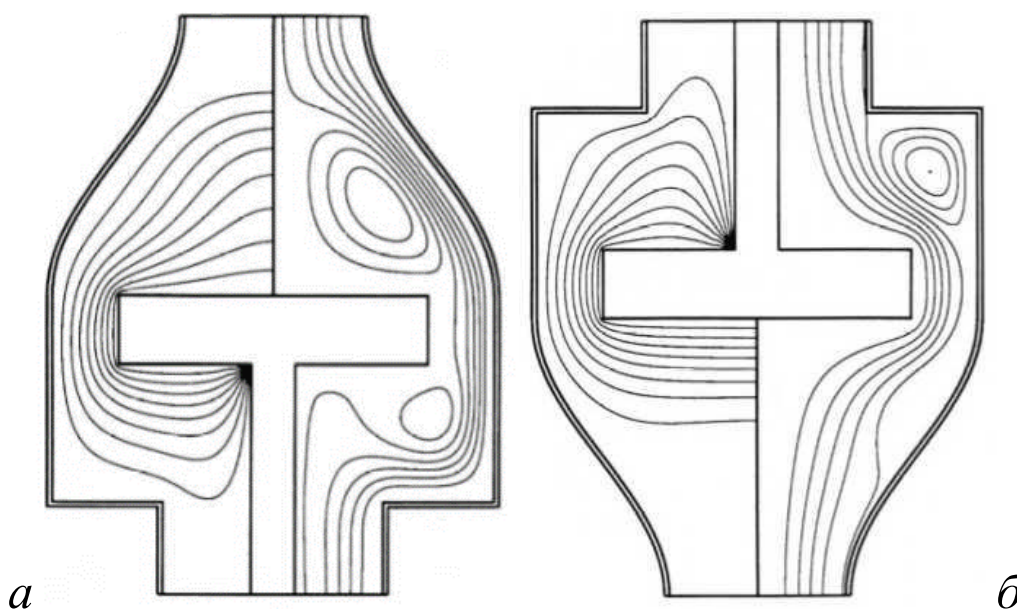


Рис. 4.3 – Сравнение двух видов направлений ввода газа (расчёт [461]):

а) направление сверху вниз и *б*) направление снизу вверх (слева — профиль температур, справа — профиль скоростей).

Таким образом, эксплуатация кварцевых прототипов ЭУ-В и ЭУ-Н показала работоспособность различных схем подачи реагентов для осаждения покрытий с использованием металлов-восстановителей в проточных кварцевых реакторах и одновременно позволила выявить фундаментальные физико-химические ограничения, присущие данным конструкциям.

Выявлен основной недостаток испарителей открытого типа («лодочек»): даже при низких скоростях газа-носителя степень насыщения парами реагента существенно ниже термодинамически равновесной, что делает невозможным точное управление концентрациями и стехиометрией реагентов в реакционной зоне.

Схема подачи «сверху вниз» (ЭУ-В) продемонстрировала преимущество с точки зрения чистоты целевого продукта. Это объясняется тем, что в схеме ЭУ-Н (подача «снизу-вверх») в потоке продуктов реакции образование конденсированных частиц (сажи или субхлоридов) может приводить к их падению на поверхность покрытия. В схеме ЭУ-В циркуляционный поток у образца выполняет роль аэродинамического барьера, препятствующего захвату макрочастиц из зоны испарения.

Эффективность очистки от примесей кислорода была максимальна для титановой ловушки, а примеси воды титановая ловушка и ловушки, охлаждаемые жидким азотом в сочетании с активированной медью, поглощают примерно одинаково.

Для преодоления выявленных ограничений и в соответствии с требованиями, изложенными в п. 4.1, была разработана установка ЭУ-ЛП (вариант для плоских и небольших образцов), которая включает в себя следующие функциональные блоки:

Блок подготовки газов-носителей с ловушками селективной очистки от O_2 , H_2O , углеводородов методами хемосорбции.

Блоки дозирования прекурсоров, в отличие от испарителей открытого типа, работают по принципу насыщения в протоке с независимым заданием температуры испарения и расхода газа-носителя. Это позволяет достигать термодинамически равновесных концентраций пара и независимо регулировать парциальное давление каждого реагента, решая проблему точного управления стехиометрией.

Реактор для осаждения покрытий представляет собой вертикальную трубчатую металлическую конструкцию с подачей газовой смеси «сверху вниз» и смешением реагентов непосредственно перед образцом через специальное сопло. Такая организация минимизирует газофазное зародышеобразование.

Блок выходящих газов совместно с вакуумной системой обеспечивает поддержание рабочего давления, герметизацию установки в выключенном состоянии и улавливание непрореагировавших галогенидов и побочных продуктов.

Принципиальная схема установки ЭУ-ЛП, фотографии её узлов и описание конструктивных элементов вынесены в **Приложение А**.

4.3. Физико-химические основы дозирования паров реагентов

Как было показано в главе 1 (п. 1.6), одной из важных проблем управления процессами осаждения является обеспечение точного и воспроизводимого дозирования реагентов. В установках-прототипах ЭУ-В и ЭУ-Н (рис. 4.1 и 4.2) использовались испарители, площадь испарения которых была существенно меньше площади сечения кварцевой трубы. Вследствие малой поверхности испарения и ограниченного времени контакта газа-носителя с реагентом, парциальное давление паров в потоке не достигало давления насыщения, что не позволяло регулировать содержание реагентов в реакционной зоне.

Для устранения указанного недостатка в установке ЭУ-ЛП реализован принцип дозирования, основанный на достижении гетерогенного равновесия между конденсированной и газовой фазами. Суть подхода состоит в пропускании газа-носителя над поверхностью испаряемого реагента по каналу увеличенной длины при фиксированной температуре.

Методика дозирования реагентов в газовых потоках, подаваемых в реактор

В условиях равновесного насыщения концентрация пара вещества c_i (моль/м³) в газе-носителе на выходе из испарителя определяется из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$c_i = n_i / V = p_i / RT \quad (4.1),$$

где R (8,314 Дж/К*моль) – универсальная газовая постоянная, n_i (моль) – число молей вещества, испаренных в объем газа V (м³) при температуре T (К) и имеющих парциальное давление p_i (Па). Таким образом, задавая температуру испарителя можно

получить определенное парциальное давление паров реагента и по уравнению 4.1 вычислить их концентрацию.

Следует отметить, что справочные величины давления насыщенного пара обычно приводятся для стандартного общего давления $P_1 = 101325$ Па. При проведении процессов при пониженном давлении P_2 (в процессах LPCVD) необходим перерасчёт парциального давления $p_{i2} = p_{i1} P_2/P_1$, что приведет и к пропорциональному изменению концентрации c_i .

Скорость подачи (мольный расход) реагента C_i (моль/ч), определяется как количество вещества, поступающего из испарителя в реакционную камеру за единицу времени. Зная концентрацию паров реагента, переносимых газом-носителем c_i (моль/м³) (ур.4.1) и объемный расход газа-носителя G_i (м³/ч), который проходит через испаритель, получаем:

$$C_i = c_i G_i \quad (4.2)$$

Величина C_i является не только скоростью подачи конкретного реагента в реакционную камеру, и скоростью его «убыли» в испарителе.

Таким образом, соотношения (4.1) и (4.2) составляют физико-химическую основу методики дозирования: задание температуры испарителя фиксирует концентрацию реагента, а регулирование расхода газа-носителя – его мольный расход. Именно на реализацию этого принципа направлены конструкции разработанных дозаторов-смесителей. Было разработано два типа дозаторов-смесителей. Детальные схемы дозаторов и их подробное описание приведены в **Приложении В**.

Дозатор-смеситель «улитка» был разработан для практической реализации режима насыщения при испарении твёрдых реагентов (например, TaBr₅ и Cd) в диапазоне температур от 423 до 673 К. На рисунке 4.4 представлено сечение секции дозатора-смесителя, которая интегрирована в состав реактора (патент [462]). Для увеличения времени пребывания газа-носителя над поверхностью насыщающего реагента испарители снабжены спиральными перегородками, установленными последовательно. Насыщенный пар по каналам через сопловые вкладыши подаётся в реакционную камеру, где потоки смешиваются, и реагенты вступают в реакции. Благодаря развитой поверхности контакта и длинному пути насыщения, концентрация

паров на выходе становится мало чувствительной к вариациям расхода газа-носителя, что критически важно при раздельной подаче нескольких реагентов.

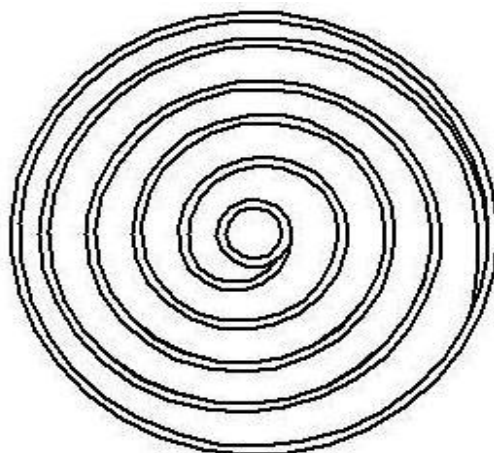


Рис. 4.4 – Дозатор-смеситель «улитка» - сечение секции.

Внешний дозатор-смеситель «сатуратор»

Для дозирования жидких и легколетучих твёрдых реагентов разработан выносной дозатор-смеситель «сатуратор» (рис. 4.5), работающий в диапазоне температур 223–323 К (патент [463]).

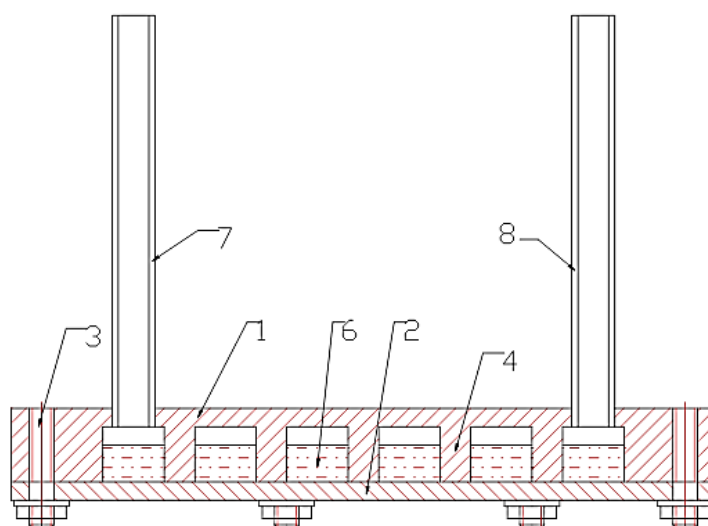


Рис. 4.5 – Дозатор-смеситель «сатуратор» состоит из:

корпуса 1, с крышки 2, канала камеры-испарителя 5, заполненного испаряемым веществом 6 и разделённого перегородками 4, патрубков 7 для подачи газа-носителя, патрубков 8 для выхода насыщенной парогазовой смеси.

Он лишен недостатков известных устройств для дозирования паров жидкостей (п. 1.7.2: сложности поддержания однородного температурного поля, зависимость точности дозирования от скорости потока газа-носителя, невозможность использовать те же дозаторы для испарения твёрдых веществ жидкостей) благодаря горизонтальной компоновке камеры-испарителя, внутри которой перегородками сформирован канал для прохождения газа-носителя. Камеры-испарители могут компоноваться в несколько ярусов и соединяться перепускными патрубками, что кратно увеличивает длину пути насыщения и обеспечивает полноту насыщения при повышенных скоростях потока.

Сатуратор, в отличие от аналогов, имеет меньшие габариты, более простую конструкцию, позволяет поддерживать однородное температурное поле на всем пути прохождения газа-носителя, что обеспечивает точность задания концентрации паров испаряемого вещества в парогазовой смеси в широком диапазоне скоростей потока газа-носителя.

По сравнению с известными устройствами, рассмотренными в литературном обзоре (п. 2.6.2), разработанные дозаторы-смесители «улитка» (рис. 4.4) и «сатуратор» (рис. 4.5) имеют следующие преимущества:

- 1) Высокая точность дозирования. Обеспечивается достижение равновесной концентрации паров реагента в газе-носителе, соответствующей давлению насыщенных паров при заданной температуре.
- 2) Независимость от расхода газа-носителя. Благодаря большой длине канала и развитой поверхности контакта, концентрация паров на выходе слабо зависит от вариаций скорости потока в широком диапазоне.
- 3) Простота и компактность конструкции. Устройства имеют минимальное количество подвижных частей, легко обслуживаются.

Экспериментальная верификация методики дозирования

Реальный мольный расход реагентов может отклоняться от расчётного по уравнениям (4.1) и (4.2). Причины таких отклонений указаны в п. 1.6.5 (гл. 1). Основными из них являются три фактора.

Влияние скорости газового потока. При высоких линейных скоростях газа время его контакта с поверхностью испарения может оказаться недостаточным для достижения гетерогенного равновесия. В этом случае реальное парциальное давление паров оказывается ниже давления насыщения, что приводит к занижению скорости

подачи реагента. Ограничение объёмного расхода газа-носителя или увеличение длины канала насыщения позволяют минимизировать данное расхождение.

Деградация испаряемого реагента. Для порошкообразных реагентов при повышенных температурах возможно спекание частиц в более крупные агломераты с уменьшением эффективной площади поверхности испарения. Это замедляет кинетику достижения равновесия и снижает скорость подачи. Для восстановления поверхности испарения требуется периодическое перемешивание слоя либо введение инертного дисперсного наполнителя (например, SiO_2), предотвращающего агломерацию частиц.

Частичное разложение реагента. Ряд галогенидов склонны к термическому разложению (например, $\text{Me}\Gamma_5 \rightarrow \text{Me}\Gamma_3 + \Gamma_2$). Образующиеся низшие галогениды обладают меньшей летучестью и формируют на поверхности твёрдой фазы барьерный слой, снижающий общую скорость испарения. Минимизировать этот эффект позволяет снижение температуры испарения и, частично, механическое разрушение барьерного слоя перемешиванием.

Для подтверждения того, что в разработанных дозаторах-смесителях реализуется режим насыщения, были проведены тестовые испарения ряда реагентов (CCl_4 , SiBr_4 , Cd , NbBr_5 , TaBr_5 , MoCl_5). Навеска реагента (до 50 г или мл) испарялась в течение трёх часов при различных скоростях газового потока и температурах с прямым гравиметрическим или волюмометрическим контролем убыли вещества.

Результаты показали, что реальный расход реагентов близок к расчетному при скоростях потока газа через испарители до ~ 20 мл/с и температурах, обеспечивающих давление паров до ~ 50 торр. В указанном диапазоне концентрация паров на выходе не зависит от колебаний расхода, что подтверждает достижение режима насыщения. Данные параметры являются характеристиками разработанных испарителей для конкретных типоразмеров (рис. 4.4 и 4.5) и учитывались при планировании экспериментов по осаждению покрытий.

Таким образом, для формирования парогазовых смесей с контролируемой концентрацией реагентов в CVD-установках разработаны и запатентованы два типа дозаторов-смесителей – «улитка» и «сатуратор». Их физико-химический принцип действия основан на достижении гетерогенного равновесия в системе «газ–конденсированная фаза», что обеспечивает точное поддержание концентрации паров независимо от флуктуаций расхода газа-носителя в рабочем диапазоне режимов.

Дозатор-смеситель «улитка» позволяет эффективно испарять твёрдые реагенты при температурах (423–673 К). Выносной дозатор-смеситель «сатуратор» обеспечивает дозирование жидких и легколетучих веществ (223–323 К) и отличается простотой, компактностью и способностью поддерживать однородное температурное поле.

Предложена методика расчёта концентрации и скорости подачи реагентов на основе уравнения состояния идеального газа. Экспериментально установлено, что для разработанных конструкций в диапазоне рабочих параметров (расход газа до 20 мл/с, давление паров до 50 Торр) реальный расход реагентов соответствует расчётному. Выявлены основные факторы, вызывающие отклонение реальной скорости подачи от расчётной (кинетическое ограничение насыщения, спекание и термическое разложение реагентов), и предложены конструктивные и технологические решения для их компенсации, что позволило использовать разработанные дозаторы в последующих экспериментах по осаждению покрытий.

4.4. Термодинамический анализ коррозионной стойкости материалов в горячей зоне

При разработке методики осаждения покрытий необходима оценка химической совместимости реагентов с материалами подложек и конструкционных элементов реакционной камеры. Основными агрессивными компонентами реакционной смеси, способными вызвать коррозионное разрушение, являются галогениды.

В отличие от традиционно используемых в CVD-технологиях хлоридов, в Главе 3 в качестве реагентов выбраны бромиды металлов, которые менее химически агрессивны. В настоящем разделе проводится термодинамическая оценка коррозионного воздействия именно бромидных систем на выбранные конструкционные материалы и материалы подложек [464].

В качестве модельного процесса выбрано восстановление пентабромида тантала ($TaBr_5$) парами кадмия с формированием танталового покрытия. Термодинамический анализ этого процесса был ранее проведен в п. 3.3 Главы 3. Далее проводится анализ более сложных систем вида « $TaBr_5 - Cd - Me$ », где Me обозначает химические элементы материалов, контактирующих с реакционной средой. Расчет равновесных

составов указанных систем позволяет оценить их коррозионную стойкость в условиях осаждения покрытий.

В качестве таких материалов были выбраны:

- а) индивидуальные металлы Cu, Fe, Mo, Ni, входящие в состав многих конструкционных и жаропрочных сплавов;
- б) жаропрочная сталь 25Х3МЗНБЦА, сохраняющая высокие прочностные свойства до температур ~ 1023 К [465],
- в) суперсплавы: Ni₃Al, ЖС32, ВКНА [466].

Составы сплавов (в ат. %): ЖС32: Ni₆₂ Al₁₄ Cr₆ Mo₁ W₃ Ta₃ Nb₁ Co₉ C₁;
 ВКНА: Ni_{69,9} Al₁₇ Cr₆ Mo₂ Ti₂ Fe₁ Si₂ C_{0,1};
 25Х3МЗНБЦА: Fe_{92,7} Cr_{3,2} Mo_{1,8} Nb_{0,05} Mn_{0,2} Si_{0,25} C_{1,2} Ni_{0,6}.

Методика термодинамического анализа

Термодинамический анализ проводился по методике, описанной в главе 3 (п. 3.3) для системы «TaBr₅ – Cd», и был распространён на системы «TaBr₅ – Cd – Me», для которых задавались следующие исходные параметры:

- «Me»: Cu, Fe, Cr, Mo, Ni, сплав 25Х3МЗНБЦА, сплавы Ni₃Al, ВКНА, ЖС32;
- содержание компонентов в системе, ат. %: 98% – газ-носитель гелий с примесью 10⁻⁵ % кислорода, 1% – «Me», 1% – газофазные реагенты TaBr₅ и Cd (рассматривалось только соотношение реагентов Br / Cd = 1 / 2);
- интервал температур реакционного пространства от 600 до 1200 К, с шагом 20 град;
- общее давление в реакционном пространстве $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па;
- для газовой фазы учитывалась возможность образования компонентов: O, O₂, O₃, Br, Br₂, BrO, Cd, Cd₂, CdO, CdBr, CdBr₂, Cd₂Br₄, Cu, Cu₂, CuO, Ta, TaO, TaO₂, TaBr₅, TaOBr₃, для конденсированной фазы: Cd, CdO, CdBr₂, Cu, Cu₂O, CuO, Ta, Ta₂O₅, TaBr₂, TaBr₃, TaBr₄, TaBr₅. Кроме того, для каждого из материалов «Me» учитывался собственный набор возможных соединений с Br, O, C.

Системы «TaBr₅ – Cd – Mo», «TaBr₅ – Cd – Ni»

В обеих системах осаждение тантала без примеси иных фаз термодинамически возможно при температурах выше ~ 800 К. При более низких температурах на поверхности возможно образование конденсированного бромида кадмия. Примеси кислорода, предполагаемые по условиям расчётов, будут полностью связываться в летучие оксиды TaOBr₃ и удаляться из зоны реакции, не загрязняя покрытие.

Расчеты системы «TaBr₅ – Cd – Mo» при температурах выше ~900 К показали возможность незначительного воздействия реагентов на молибден с образованием в газовой фазе небольших количеств бромидов MoBr₃ и MoBr₄. Даже при повышении температуры до 1200 К общее содержание MoBr₃ и MoBr₄ не превышает 0,3 ат. %.

Расчет системы «TaBr₅ – Cd – Ni» при температурах выше ~900 К показал, что взаимодействие с никелем может привести к образованию в газовой фазе бромидов NiBr и NiBr₂, содержание которых даже при температуре 1200 К не выше 0,6 ат. %.

В рассматриваемых системах после формирования сплошного слоя тантала взаимодействие реагентов с подложкой прекращается, и дальнейшее осаждение происходит на химически инертную поверхность тантала. Данное положение справедливо для всех рассмотренных ниже систем.

Система «TaBr₅ – Cd – Cu»

Согласно результатам расчётов (рис. 4.6), осаждение тантала без примесных конденсированных фаз возможно при температурах выше ~900 К.

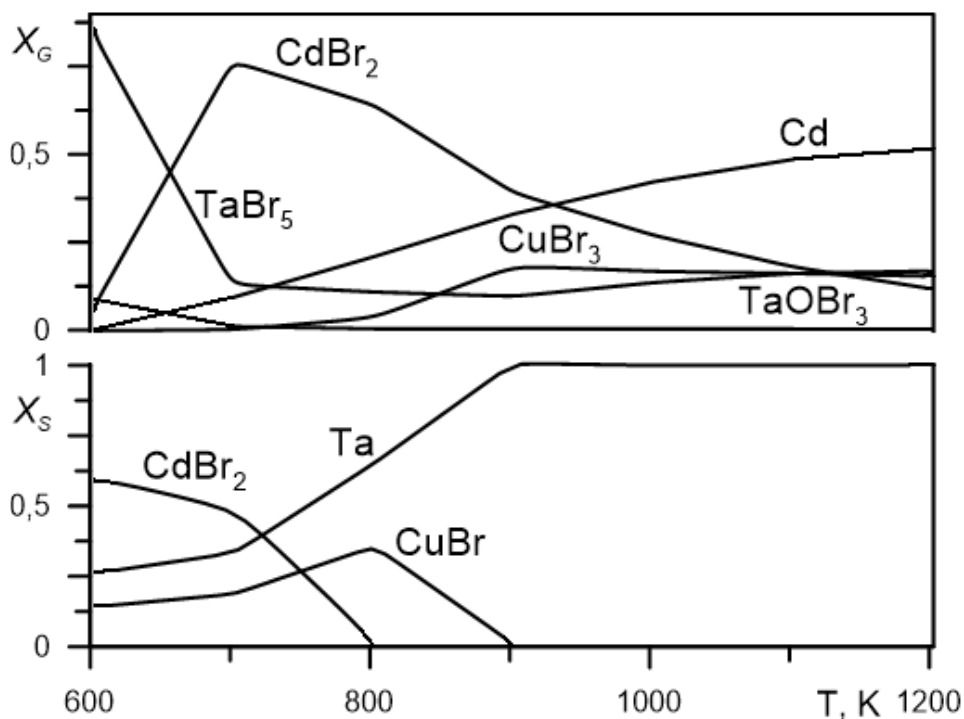


Рис. 4.6 – Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой – X_G и конденсированной – X_S фаз в системе «TaBr₅ – Cd – Cu».

Содержание меди на подложке не указано.

При более низких температурах прогнозируется взаимодействие брома с медной подложкой с образованием конденсированного CuBr . При более высоких температурах CuBr нестабилен, однако возможно образование в газовой фазе CuBr_3 , что будет приводить к небольшому травлению медной подложки. Образование бромидов меди относительно невелико и не оказывает значимого влияния на процесс осаждения, протекая лишь до момента блокирования поверхности подложки слоем тантала.

Система « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd} - \text{Fe}$ »

Из результатов расчётов (рис. 4.7) показывают, что чистый тантал может осаждаться при температурах выше ~ 800 К. Железо при этом может переходить в газовую фазу в виде Fe_2Br_4 , что вызовет небольшое «травление» подложки. Ниже ~ 800 К наряду с танталом осаждается CdBr_2 , а ниже ~ 700 К – конденсированный FeBr_2 .

Важно отметить, что при взаимодействии железа с кадмием соединения не образуются [467], а растворимость кадмия в железе мала $\sim 10^{-4}$ ат%. Следовательно, железо устойчиво в парах кадмия и может быть рекомендовано в качестве материала для изготовления испарителя кадмия.

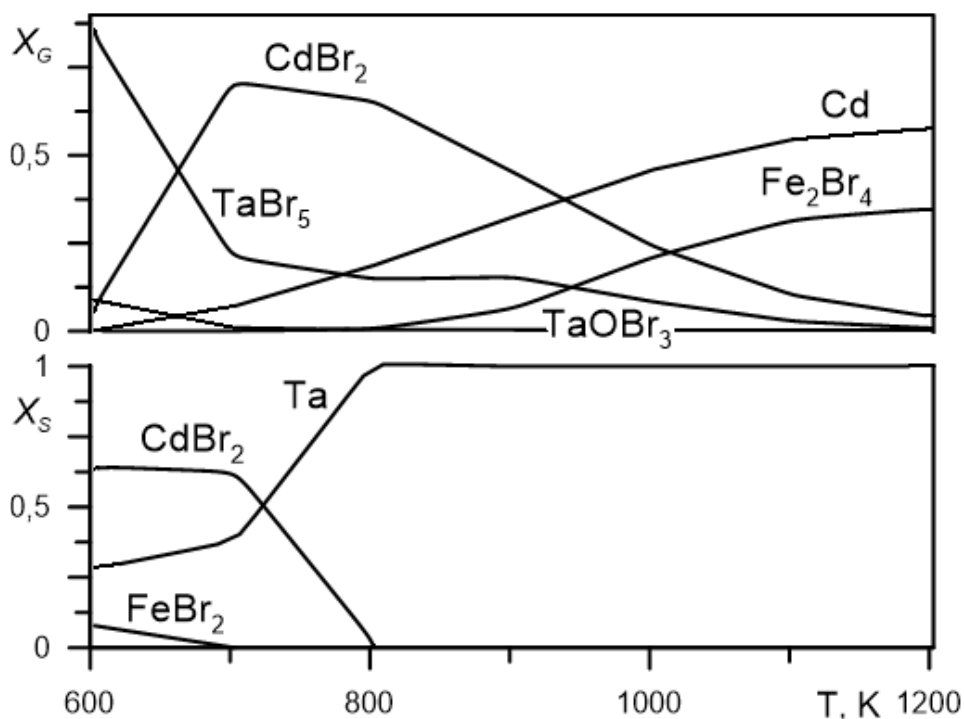


Рис. 4.7 – Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой – X_G и конденсированной – X_S фаз в системе « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd} - \text{Fe}$ ».

Содержание железа на подложке не приведено.

Система «TaBr₅ – Cd – Сталь 25Х3МЗНБЦА»

Результаты расчётов (рис. 4.8) показывают, что при температурах ниже ~1000 К на поверхности стали, содержащей хром, термодинамически возможно образование конденсированного CrBr₂. Таким образом, осаждение тантала без примесей на хромсодержащих сталях возможно только выше 1000 К. Углерод, присутствующий в стали, способствует образованию карбида TaC на границе раздела «сталь – покрытие». Выше ~ 800 К, как и для чистого железа, возможно образованием газофазных бромидов Fe₂Br₄ и CrBr₂, что будет приводить к травлению подложки.

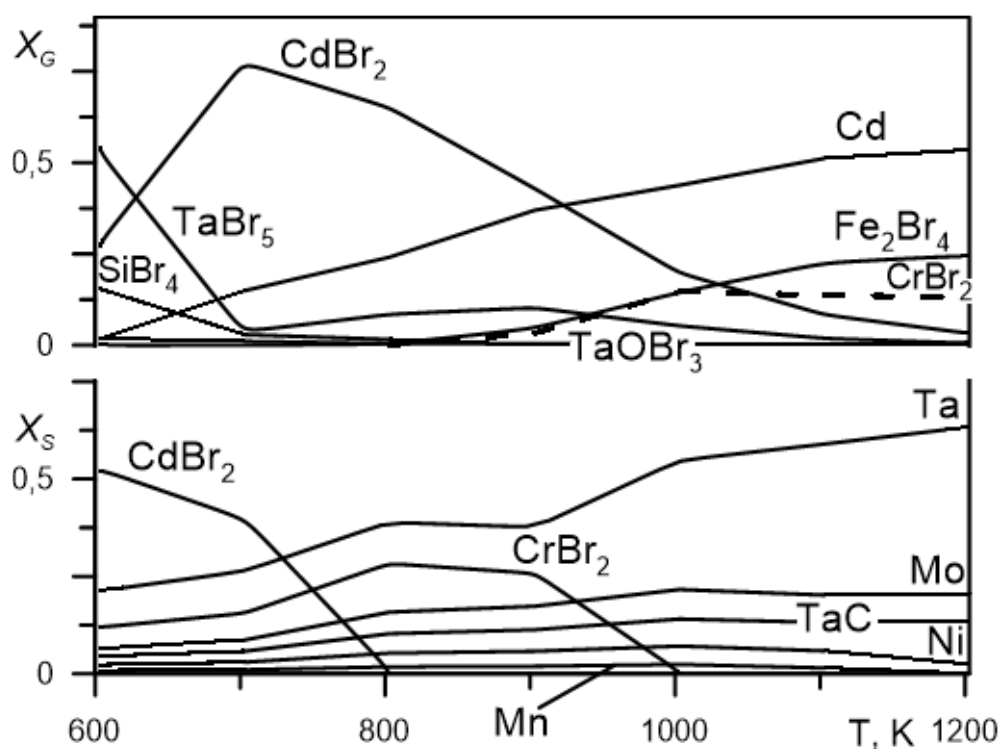


Рис. 4.8. Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой – X_G и конденсированной – X_S фаз в системе «TaBr₅ – Cd – Сталь». Содержание железа на подложке не приведено.

Система «TaBr₅ – Cd – Ni₃Al»

Алюминий в составе сплава Ni₃Al и ряда других суперсплавов, является более сильным восстановителем, чем кадмий, поэтому на поверхности сплава именно он будет восстанавливать бромид тантала. Согласно расчетам (рис. 4.9), это обеспечивает осаждение тантала при температурах выше ~700 К. Продуктом восстановления является газофазный AlBr₃, а содержание алюминия в поверхностных слоях сплава при

этом снижается. Примеси кислорода также будут реагировать преимущественно с алюминием, образуя Al_2O_3 на поверхности подложки. Наличие оксида будет ухудшать адгезию и качество покрытий. Следовательно, для получения качественных покрытий в данной системе очень важна очистка газов от примесей кислорода.

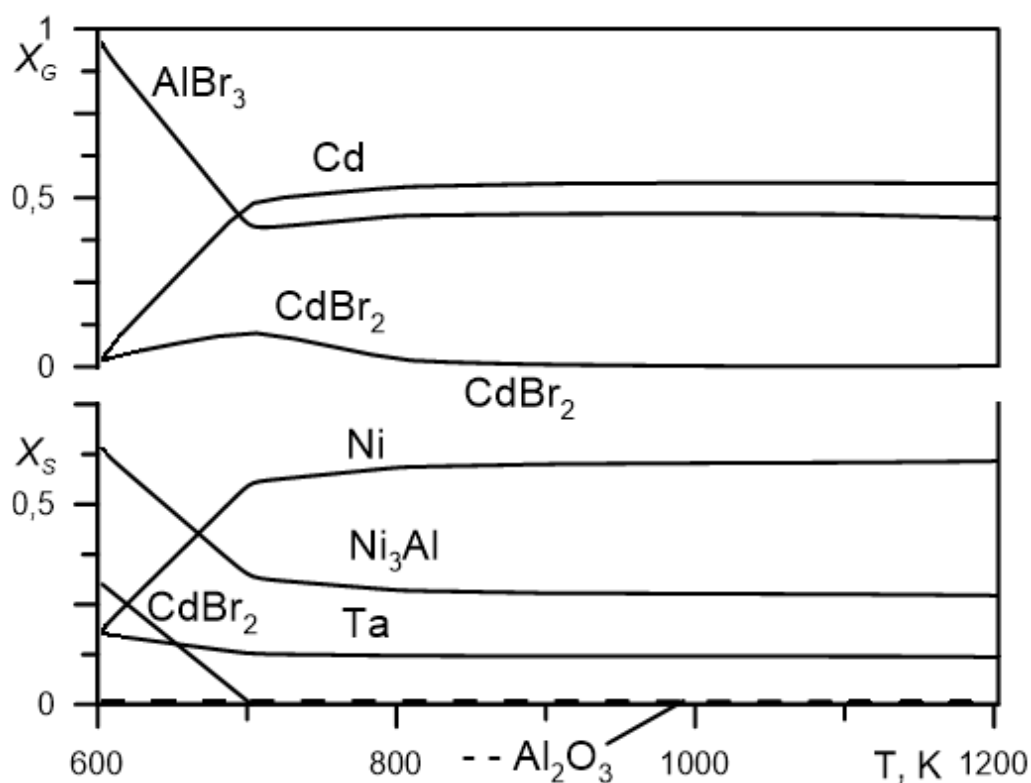


Рис. 4.9 – Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой – X_G и конденсированной – X_S фаз в системе « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd} - \text{Ni}_3\text{Al}$ ».

Система « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd} - \text{ВКНА}$ »

Расчеты показали, что в системе « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd} - \text{ВКНА}$ » наличие алюминия определяет те же закономерности, что и для сплава Ni_3Al . Алюминий восстанавливает бромиды тантала с образованием в газовой фазе бромида AlBr_3 (рис. 4.10), а примеси кислорода связываются в оксид Al_2O_3 на поверхности (не показан на рисунке в связи с его малым содержанием). В отличие от Ni_3Al , сплав ВКНА содержит титан и хром. При температурах ниже ~ 900 К хром взаимодействует с бромсодержащими компонентами смеси с образованием конденсированного CrBr_2 , вследствие чего осаждение тантала без примесей возможно только выше ~ 900 К. Титан и хром также, как и алюминий, восстанавливают бромиды тантала, а их бромиды переходят в газовую фазу.

Вытравливание легирующих элементов продолжается до формирования сплошного слоя тантала. Примесь углерода связывается в карбид TaC (не показан на рисунке в связи с его малым содержанием).

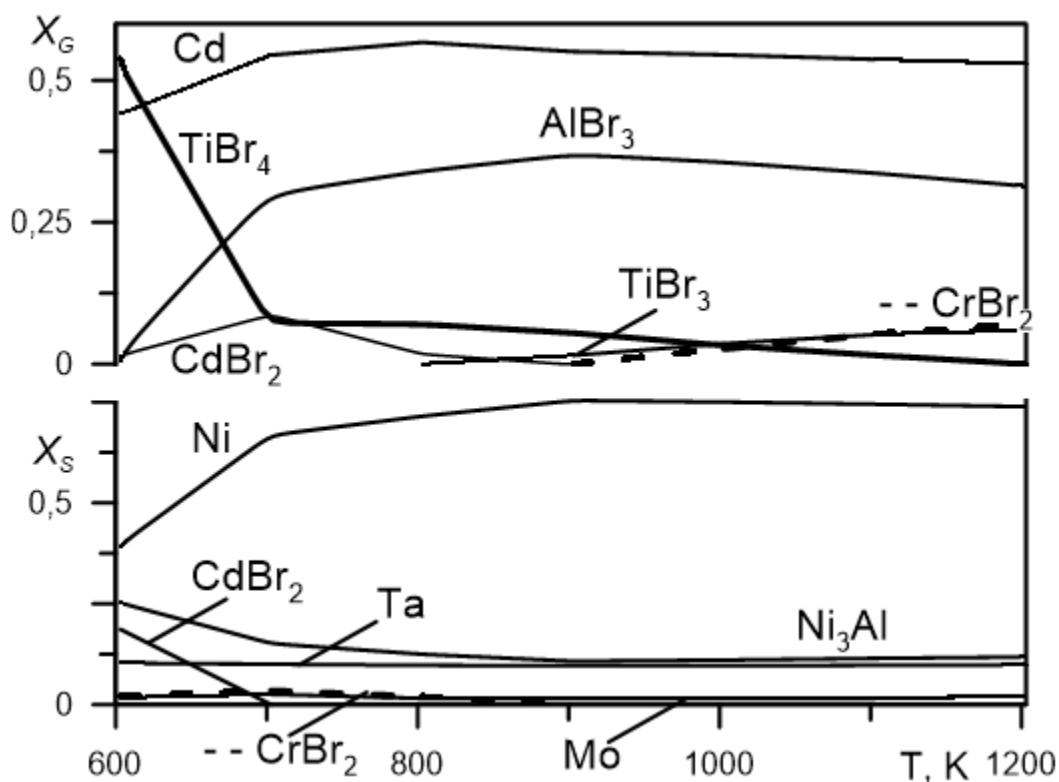


Рис. 4.10 – Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой – X_G и конденсированной – X_S фаз в системе «TaBr₅ – Cd – ВКНА».

Система «TaBr₅ – Cd – ЖС32»

Результаты расчётов (рис. 4.11) для системы «TaBr₅ – Cd – ЖС32» демонстрируют те же закономерности, что и для сплава ВКНА. Ниже ~900 К на поверхности прогнозируется образование конденсированных CrBr₂ и CdBr₂. Поэтому осаждение тантала без примесных конденсированных фаз термодинамически возможно только выше этой температуры. Наблюдается травление подложки с переходом в газовую фазу бромидов хрома и алюминия. Окисление алюминия примесями кислорода приводит к образованию Al₂O₃ (не показано на рисунке), что способно ухудшить адгезию покрытия.

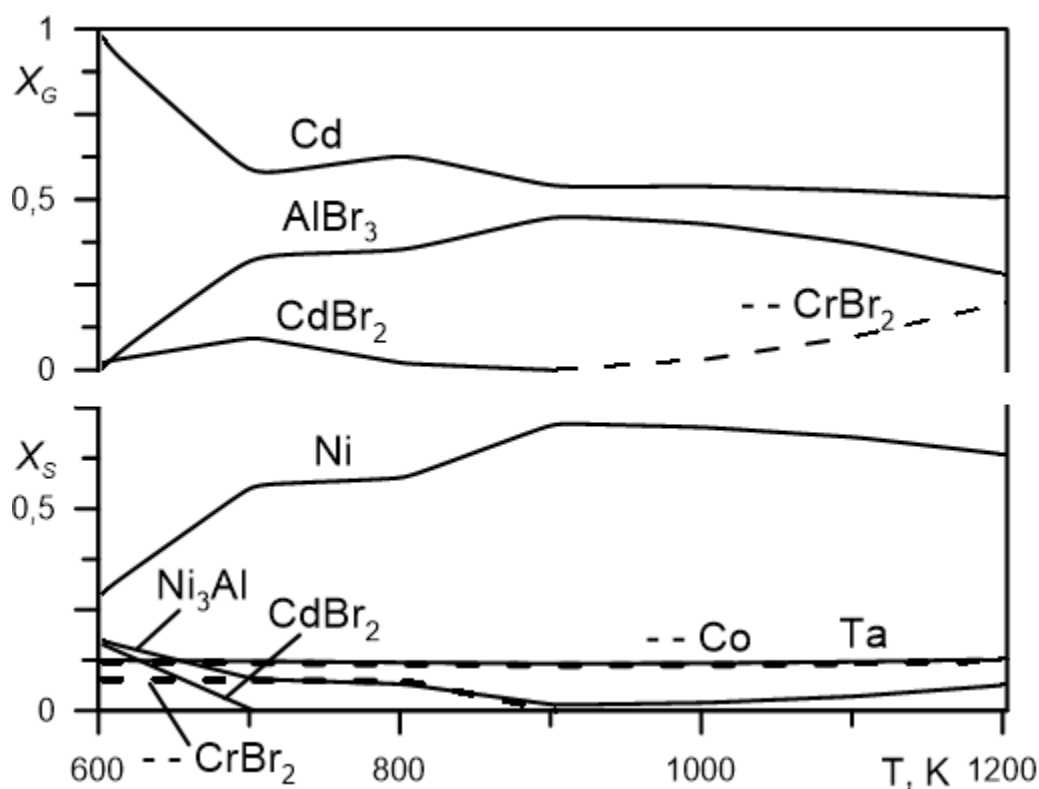


Рис. 4.11 – Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой – X_G и конденсированной – X_S фаз в системе « $TaBr_5 - Cd - ЖС32$ ».

Защита от коррозии и обоснование толщины никелевого покрытия

Термодинамический анализ показал, что никель и молибден являются наиболее устойчивыми к воздействию бромидов материалами при температурах до 900 К. На этом основании внутренняя поверхность стального корпуса реактора (сталь 12Х18Н10Т) может защищаться гальваническим никелевым покрытием.

Физико-химическое обоснование толщины покрытия выполнено для наиболее агрессивного реагента – пентабромида тантала, который взаимодействует с никелем в соответствии с уравнением: $5 Ni(тв) + 2 TaBr_5(газ) \rightleftharpoons 5 NiBr_2(газ) + 2 Ta(тв)$

Прямые измерения скорости коррозии никеля в среде $TaBr_5$ при 750 К в литературе отсутствуют. Для получения оценки скорости коррозии можно использовать результаты [468], в соответствии с которыми для реакции никеля с молекулярным бромом при 750 К можно ориентировочно оценить $k = 5 \cdot 10^{-7} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. С учетом того, что энергия связи $Ta-Br$ примерно на 50 кДж/моль (минимум) выше, чем $Br-Br$ выше будет и энергия активации для $TaBr_5$, а также константа $k \sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

На сегодняшний день время непрерывной эксплуатации реактора составляет примерно $t = 3000 \text{ ч} = 1,08 \cdot 10^7 \text{ с}$, а убыль массы никеля с единицы поверхности:

$$\Delta m = k t = 5 \cdot 10^{-10} \times 1,08 \cdot 10^7 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^2 = 0,54 \text{ мг/см}^2.$$

При плотности никеля $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$ глубина коррозии:

$$h = \Delta m / \rho = (0,54 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2) / (8,9 \text{ г/см}^3) \approx 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,61 \text{ мкм}.$$

Приведённая оценка соответствует идеализированной равномерной коррозии. В реальном реакторе необходимо учитывать локальные эффекты: наличие микротрещин и пор в гальваническом покрытии, турбулентность потока. Для компенсации этих факторов вводится коэффициент запаса 3–5. Даже при пятикратном запасе требуемая толщина составляет $h_{\text{треб}} \approx 3 \text{ мкм}$, а предельное время сохранения покрытия будет не менее 30 тыс. часов. При этом расчетная температура 750 К является предельной, и большую часть времени эксплуатации она значительно ниже. Дополнительно скорость взаимодействия снижает образование NiBr_2 на поверхности никеля.

Это косвенно подтверждает, что фактическая глубина коррозии за данный период не превышает нескольких микрометров, что согласуется с расчётной оценкой $\sim 0,6 \text{ мкм}$. Таким образом, выбранная толщина никелевого покрытия 30 мкм более чем на порядок превышает расчётную глубину с учётом пятикратного запаса ($\sim 3 \text{ мкм}$) и компенсирует возможную неравномерность осаждения и локальные дефекты. Для хлоридных сред, где скорость коррозии никеля может быть значительно выше, предусмотрена дополнительная молибденовая футеровка, исключая прямой контакт никеля с хлорсодержащими реагентами.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ взаимодействия компонентов реакционной смеси « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ » с рядом индивидуальных металлов Cu, Fe, Mo, Ni и сплавов 25X3M3NBЦА, Ni_3Al , ВКНА, ЖС32 позволил установить:

1) Условия формирования покрытий. Получение чистого тантала (без примесей) термодинамически возможно на всех исследованных материалах (Cu, Fe, Mo, Ni, стали, сплавы) при температурах выше $\sim 900 \text{ К}$. На хромсодержащих материалах (25X3M3NBЦА) чистый тантал будет осаждаться выше $\sim 1000 \text{ К}$ из-за соосаждения конденсированного CrBr_2 при более низких температурах.

2) Влияние химического состава подложки на процесс осаждения. В сплавах, легированных алюминием (сплавы Ni_3Al , ВКНА, ЖС32) восстановление TaBr_5 алюминием начинается при более низких температурах (от $\sim 700 \text{ К}$), чем кадмием, и

протекает до образования сплошной пленки тантала. Этот процесс сопровождается обеднением поверхностного слоя подложки алюминием и связыванием примесей кислорода в Al_2O_3 , что может негативно влиять на адгезию покрытия и требует особо тщательной очистки газовой фазы.

3) Механизм коррозионного воздействия. Основным механизмом взаимодействия реакционной среды с материалом подложки на начальной стадии процесса является высокотемпературное газофазное травление с образованием летучих бромидов ($CuBr_2$, $AlBr_3$, $CrBr_2$ и др.). Наибольшая коррозионная стойкость у молибдена и никеля: расчетное содержание продуктов их взаимодействия в газовой фазе ($MoBr_3$, $MoBr_4$, $NiBr$, $NiBr_2$) не выше 0,6 мол. %. Формирование сплошного слоя тантала блокирует поверхность и прекращает дальнейшее взаимодействие реагентов с подложкой.

4) Рекомендации по выбору конструкционных материалов. Корпус реактора и элементы горячей зоны в среде паров галогенидов необходимо защищать коррозионно-стойкими материалами. Для узлов, контактирующих с парами галогенидов при повышенных температурах, целесообразно использовать никелевое покрытие и молибденовую футеровку, для дозатора кадмия допустимо применение железа. Расчетная глубина коррозии никелевого покрытия в среде $TaBr_5$ при 750 К за 3000 часов не выше ~1 мкм, что подтверждает достаточность толщины покрытия в 30 мкм.

4.5. Организация реакционного пространства и методика осаждения

Для реализации процесса химического осаждения покрытий из газовой фазы с использованием различных реагентов, включая галогениды металлов и металлы-восстановители, в составе установки ЭУ-ЛП был разработан специализированный реактор проточного типа (рис. 4.12). Основными конструктивными особенностями реактора, обеспечивающими физико-химические условия проведения процесса осаждения покрытий, являются встроенные высокотемпературные дозаторы-смесители (описаны в п. 4.3 и Приложении В), отдельная подача реагентов по индивидуальным каналам, их смешение непосредственно вблизи нагретой подложки через систему сопел, а также применение узлов из материалов, стойких к воздействию агрессивных сред при высоких температурах.

Корпус реактора состоит из верхнего блока, в котором размещена система подачи с тремя независимыми каналами, высокотемпературными дозаторами-смесителями и соплами, и нижнего блока, содержащего основную реакционную зону.

Реакционная зона ограничена сменной вставкой, обеспечивающей вместе с нагревателем работу реактора в режиме «с горячими» или «с холодными» стенками. Внутри размещён кассетный держатель на несколько образцов со сменой без разборки реактора. Температура контролируется термопарой и оптически — через каналы со смотровыми стёклами. Сопловой блок обеспечивает отдельную подачу и смешение реагентов у поверхности подложки. Расстояние смешения регулируется от микронов до длины всей зоны, что позволяет управлять областью реакций, осаждать покрытия на разные подложки и подбирать режимы равномерного осаждения.

Отработанные реагенты отводятся через специальный патрубок и конденсируются в холодной зоне. Летучие газообразные продукты направляются по выпускной трубе в ловушки для доочистки. Более подробное описание разработанного реактора приведено в **Приложении С**.

Защита реактора от коррозии

Для минимизации коррозионного воздействия галогенидсодержащих газовых сред на внутреннюю часть стального корпуса реактора (сталь 12Х18Н10Т), на основе выводов, полученных в п. 4.5, был реализован комплекс защитных мер:

- на внутреннюю поверхность корпуса реактора гальваническим методом нанесено никелевое покрытие толщиной 30 мкм;
- при проведении процессов с использованием хлоридов внутренняя поверхность корпуса дополнительно защищалась футеровкой из листового молибдена.

Никелевое покрытие формировалось при технологических параметрах, обеспечивающих получение плотной мелкокристаллической структуры с пониженной пористостью: температура электролита 323–333 К (50–60°С), рН 5,0–5,5, катодная плотность тока 3–5 А/дм².

Корпус реактора в процессе газофазного осаждения покрытий нагревался до температур не выше 700 К. При этих температурах сталь 12Х18Н10Т сохраняет свои физико-механические свойства, а никелевое покрытие обеспечивает дополнительную защиту от коррозии до 750 К (в соответствии с п. 4.4).

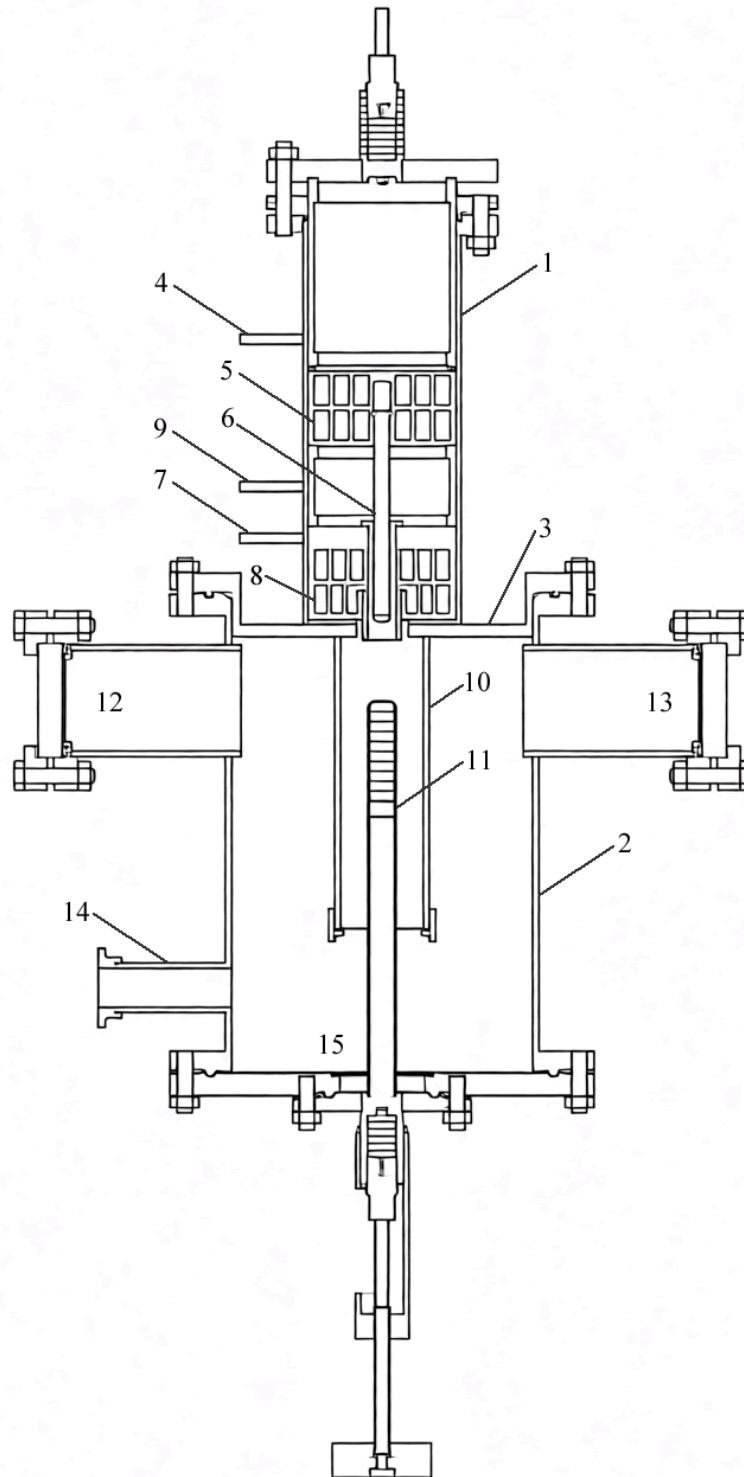


Рис. 4.12 – Схема реактора установки ЭУ-ЛП.

Верхний блок реактора 1, нижний блок 2, соединительный фланец 3, канал подачи газа носителя 4 в дозатор-смеситель 5 (к галогениду осаждаемого металла), канал 7 – в дозатор-смеситель 8 (металла-восстановителя), канал 9 – дополнительный, сопловой блок 6, труба из кварца или нержавеющей стали 10, устройство кассетной подачи образцов 11 [469], каналы 12 и 13, оснащенные смотровыми стеклами, патрубок 14 для отвода отработанных реагентов, холодная зона 15.

Эксплуатация реактора в течение примерно 3000 часов позволила сделать вывод об эффективности примененных защитных мер:

- поверхности деталей реактора с никелевым покрытием оставались в практически неизменном состоянии;
- детали испарителей и соплового блока, изготовленные из молибдена (по рекомендациям п. 4.4), также не подверглись заметным коррозионным изменениям;
- на незащищенных образцах-свидетелях из различных марок сталей и меди, размещавшихся в реакционной зоне, наблюдалась выраженная коррозия.

Например, медные трубки индуктора с толщиной стенки 1 мм, при осаждении покрытий тантала с использованием паров $TaCl_5$ при $T = 1023$ К подвергались сквозной коррозии и разрушению в течении 50 часов [464, 470]. Как и предполагалось, соединения хлора значительно быстрее разрушали материалы в реакторе, чем с соединения брома, в которых медные трубки не разрушались в течение ~ 400 часов.

Таким образом, результаты длительных испытаний подтверждают эффективность выбранной стратегии защиты: комбинированное применение никелевого покрытия и молибденовой футеровки.

Методика проведения CVD-процесса на установке ЭУ-ЛП

Установка ЭУ-ЛП спроектирована на основе требований п. 4.1, с учетом опыта эксплуатации прототипов (п. 4.2) и конструктивно она включает разработанные дозаторы-смесители (п. 4.3), а также оригинальную конструкцию реактора со встроенными дозаторами-смесителями (п. 4.5). Схема установки, её основных блоков, фотографии и технические характеристики приведены в **Приложениях А - Д**. Данная установка является основной при получении покрытий в Главе 5.

Организация процесса осаждения включает следующие стадии:

- 1) Очистка газов. Газ-носитель (He или Ar), при необходимости, газ-реагент (N_2 , NH_3 , H_2) подаются из баллонов в блок селективной очистки от воды, кислорода и CO_2 .
- 2) Регулирование расхода. Очищенные газы поступают в блок управления расходами, с помощью которого задаются объемные скорости подачи по каждому из каналов.
- 4) Дозирование реагентов. Далее газы направляются в блоки дозирования, где насыщаются парами реагентов в термостатируемых дозаторах-смесителях;

концентрация паров задается температурой в соответствии с уравнением (4.1). Предусмотрена также возможность ввода паров реагента в реактор, минуя дозаторы.

5) Подача в реактор. Сформированные парогазовые потоки поступают в верхний блок реактора через три отдельных ввода (как описано в разделе 4.6, рис. 4.12). Два встроенных дозатора служат для подачи галогенида осаждаемого металла (верхний) и металла-восстановителя (нижний). Такая компоновка допускает синтез прекурсоров *in situ* и одновременную подачу до трех независимых потоков с суммарно шестью индивидуальными реагентами.

6) Смешение и осаждение. Потоки смешиваются в сопловом блоке непосредственно у поверхности образца, где в результате гетерогенной реакции формируется покрытие.

Пример реализации процесса. Схема задействования дозаторов определяется составом целевого покрытия. Однокомпонентные покрытия (например, Ta) получают с использованием одного дозатора (летучее соединение металла) либо двух (галогенид металла + восстановитель – H_2 или Cd). Двухкомпонентные покрытия (карбиды, бориды, силициды) требуют трех каналов подачи. В частности, при синтезе карбида тантала в реактор подаются пары $TaBr_5$, Cd и CCl_4 ; для получения боридов и силицидов вместо тетрахлорида углерода используются BCl_3 или $SiBr_4$ соответственно.

Разработанная методика осаждения покрытий на установке ЭУ-ЛП включает следующую последовательность операций:

1) Подготовка и загрузка образца. Образец (подложка) закрепляется в установочном адаптере внутри реактора, после чего реактор герметизируется.

2) Вакуумирование и дегазация. Система вакуумируется и промывается инертным газом в течение 1 часа для удаления остаточной атмосферы. Образец прогревается до температуры ~ 500 К в потоке инертного газа в течение 10 мин для десорбции адсорбированных примесей.

3) Выход на рабочий режим. Температура образца повышается до заданного рабочего значения. Дозаторы-смесители выводятся на требуемые температуры термостатирования, определяющие концентрацию паров реагентов в соответствии с уравнением (4.1). Устанавливаются рабочие значения расходов газов-носителей.

4) Осаждение покрытия. В реактор подаются сформированные парогазовые смеси. Время осаждения выдерживается исходя из скорости роста покрытия, предварительно

определенной в серии калибровочных экспериментов, для достижения заданной толщины.

5) Завершение процесса. По истечении времени осаждения подача реагентов прекращается, и образец охлаждается в реакторе в потоке инертного газа до температуры, исключающей окисление на воздухе.

6) Извлечение образца. Реактор разгерметизируется, образец с нанесенным покрытием извлекается и передается для проведения дальнейших исследований его морфологии, состава и свойств.

Управление параметрами процесса. Система управления построена на базе программируемого логического контроллера (ПЛК) с модулями ввода-вывода и сенсорной панелью. Взаимодействие оператора с установкой реализовано через сенсорную панель и удаленно – с автоматизированного рабочего места (мнемосхема – в **Приложении D**). ПЛК управляет форвакуумным насосом, нагревателями дозаторов и образца в реакторе (рис. 4.12), термостатами выносных дозаторов, регуляторами расхода газов и запорными клапанами. Точность поддержания температуры: ± 2 К в зоне осаждения, ± 5 К в дозаторах; точность расхода газа: $\pm 1,5$ % по каждому каналу. Синхронизация температурных и газодинамических режимов обеспечивает воспроизводимость параметров осаждения.

Нейтрализация отходящих газов. Эффективность использования прекурсоров в CVD-процессах, как правило, не превышает 10–30 %, поэтому значительная часть непрореагировавших веществ, побочных и промежуточных продуктов требует улавливания и нейтрализации. В установке ЭУ-ЛП реализована многоступенчатая система очистки. Основная масса твердых продуктов осаждается в холодной конденсационной зоне в нижней части реактора, как описано в разделе 4.6.

Небольшая остаточная часть продуктов улавливается в выносной химической ловушке, заполненной смесью цеолита и NaOH, взятых в равных объемах. Такой состав обеспечивает связывание галогеноводородов и других кислотных компонентов. Для контроля степени насыщения ловушки между ней и форвакуумным насосом установлена V-образная кварцевая трубка с НЕРА-фильтром со стороны насоса. За время годичной эксплуатации установки трубка и фильтр сохраняли визуальную чистоту; появление видимых следов загрязнения служило индикатором необходимости замены наполнения ловушки. При необходимости конфигурация

системы нейтрализации может быть дополнена химическими ловушками с иными сорбентами или мокрым скруббером для улавливания водорастворимых соединений. Система спроектирована с обеспечением минимального гидравлического сопротивления для сохранения производительности вакуумной системы, а также с исключением «заброса» паров форвакуумного масла в реактор и попадания агрессивных компонентов в насос.

Адаптация подхода для изделий различной геометрии

Разработанный физико-химический подход к осаждению покрытий, реализованный на установке ЭУ-ЛП, масштабирован для изделий различной геометрии. Были созданы модификации установок ЭУ-ЛТ (для трубчатых образцов) и ЭУ-ЛС (для образцов сложной формы) [471]. Благодаря модульной структуре установок созданы модификации установок с реакторами, сохраняющими базовые принципы дозирования и смешения реагентов: для изделий сложной формы – с системой вращения и горизонтальной протяжки (рис. 4.13, *а*); для внутренних поверхностей труб – с организацией протока и нагрева реакционной смеси внутри трубы (рис. 4.13, *б*). Все разработанные установки предназначены для решения исследовательских задач и отработки технологических особенностей процессов осаждения.

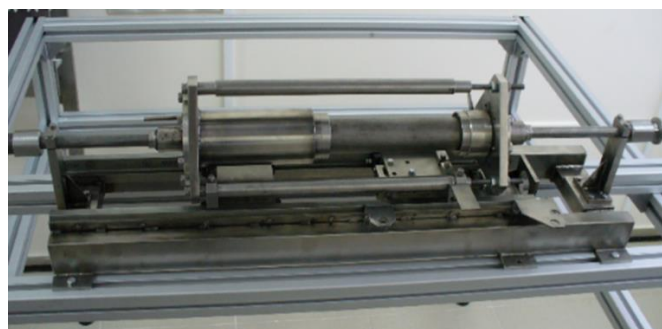
*а**б*

Рис. 4.13 – Реакторы для: *а*) изделий сложной формы и *б*) внутренних поверхностей труб.

Более подробное описание разработанного реактора установки ЭУ-ЛС и его отличия от реактора ЭУ-ЛП приведено в **Приложении С**.

4.6. Методика синтеза галогенидов тугоплавких металлов

Синтез галогенидов тугоплавких металлов, используемых в качестве прекурсоров для осаждения покрытий, проводился по единой методической схеме. Ниже методика рассмотрена на примере получения пентабромида тантала (TaBr_5), который в дальнейшем применялся при осаждении тантала и карбида тантала. Синтез основан на реакции прямого взаимодействия элементов:



В основу разработанной методики положен подход, описанный в руководстве [472]. Принципиальным отличием от литературного прототипа являлось использование закрытого кварцевого реактора (рис. 4.20) вместо проточной системы. Переход к статическим условиям позволил повысить полноту использования реагентов, упростить аппаратное обеспечение процедуры, а также снизить риск загрязнения конечного продукта и сделать процесс более экологичным и безопасным.

Проведение синтеза пентабромида тантала осуществляли взаимодействием паров брома с металлическим танталом при температуре 573 К. Полученный пентабромид тантала TaBr_5 представлял собой жёлтый кристаллический порошок, имеет температуры плавления $T_{\text{пл.}} = 265,8 \text{ }^\circ\text{C}$ и кипения $T_{\text{кип.}} = 348,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Гигроскопичен и требует хранения в запаянных ампулах.

Разработанная методика универсальна и пригодна для синтеза хлоридов и бромидов тугоплавких металлов (Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W), используемых в качестве прекурсоров в CVD-процессах. Основным параметром, требующим корректировки при переходе к другому галогениду, является температурный профиль реактора, который задается в соответствии с давлением насыщенного пара целевого продукта.

4.7. Выводы

1. Разработан экспериментальный комплекс CVD-оборудования для реализации безводородного низкотемпературного осаждения тугоплавких покрытий восстановлением галогенидов металлами-восстановителями. Оригинальность комплекса определяется совокупностью физико-химических решений: методикой точного дозирования реагентов, отдельной подачей реагентов со смещением непосредственно вблизи нагретой подложки и научно обоснованным выбором коррозионностойких материалов. Указанные решения обеспечивают реализацию термодинамических условий осаждения, оцененных в Главе 3 для ряда систем, а модульная архитектура допускает масштабирование комплекса.

2. Предложена, физико-химически обоснована и экспериментально верифицирована методика точного дозирования паров реагентов, основанная на получении насыщенных паров жидких или твёрдых реагентов в разработанных и запатентованных дозаторах-смесителях. Показано, что в рабочем диапазоне параметров CVD-установки (расход газа до 20 мл/с, давление паров до 50 Торр) реальный мольный расход реагентов соответствует расчётному, что обеспечивает точное управление концентрацией и скоростью подачи реагентов в реакционную зону.

3. Проведена оценка устойчивости различных материалов в парах галогенидов металлов в CVD-установке, на основе которой обоснован выбор коррозионностойких материалов для узлов установки. Установлено, что в бромидсодержащих средах среди рассмотренных материалов наибольшей химической стойкостью обладают молибден и никель. Для никеля расчётная глубина газофазной коррозии в среде TaBr₅ при 750 К не превышает 1 мкм за 3000 часов (подтверждено экспериментально), что определяет его эффективность в качестве защитного покрытия и обеспечивает химическую чистоту процесса осаждения.

4. Длительными испытаниями (до 3000 часов) подтверждена работоспособность разработанного оборудования: воспроизводимость условий безводородного осаждения тугоплавких покрытий и эффективность отдельной подачи реагентов со смещением вблизи подложки для получения покрытий на образцах различной геометрии.

Глава 5. Осаждение и исследование покрытий

В предыдущих главах на основе термодинамического моделирования было теоретически обосновано осаждение покрытий методом восстановления паров галогенидов парами металлов-восстановителей, а также разработано специализированное оборудование для управляемой подачи реагентов. В настоящей главе проводится апробация предложенных методик и оборудования: кварцевых прототипов установок и экспериментальной лабораторной установки ЭУ-ЛП.

5.1. Методики исследования покрытий

Визуальный анализ покрытий

Структура поверхности покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии [473] на микроскопе «Thermo Fisher Scientific Quattro S» с электронной пушкой с полевой эмиссией (рис. 5.1), который оснащен системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX «Octane Elect Plus EDS System». Микроскоп позволяет проводить измерения линейных размеров, формы и ориентации наноструктур и микрорельефа поверхностей различных объектов. Технические характеристики микроскопа обеспечивают высокую детализацию исследований: разрешающая способность прибора составляет до 0,8 нм, предел обнаружения элементов – около 0,1 масс. %, диапазон увеличений – до 1 000 000 крат. Это позволяет изучать морфологию, форму, размеры и ориентацию структурных элементов покрытий на микро- и наноуровне для широкого круга материалов, включая металлы, полупроводники, керамику и композиты.

Принцип работы микроскопа Quattro S основан на регистрации сигналов, возникающих при взаимодействии пучка электронов с поверхностью образца. Сканирование электронным лучом исследуемого участка формирует изображение его рельефа; при этом каждой точке поверхности соответствует точка на изображении. Тип

получаемого изображения (топографический или композиционный контраст) определяется выбором детектора регистрируемого сигнала.

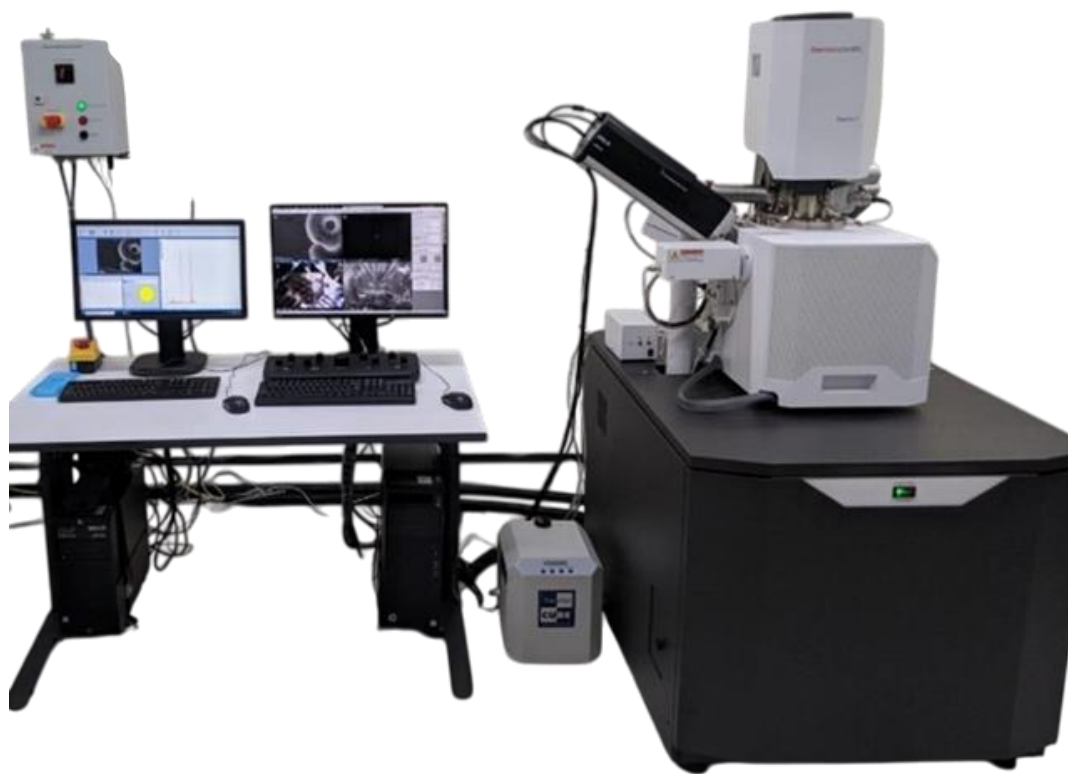


Рис. 5.1 – Общий вид сканирующего электронного микроскопа «Thermo Fisher Scientific Quattro S».

Для исследования микроскопической структуры поверхности покрытия и шлифов с разрешением, превышающим возможности оптической микроскопии, использовался также растровый электронный микроскоп «Philips SEM 515», который является аналогом Quattro S по возможностям исследования топографии поверхности материалов, локального определения элементного состава, распределения элементов по поверхности объекта на микро- и наноуровне. Разрешающая способность Philips SEM 515 до 5 нм, увеличение до 160 000 крат, предел обнаружения: 0,2 масс.%.

Предварительный визуальный анализ поверхности образцов и поперечных шлифов, а также их исследование при средних увеличениях выполнялись на оптических микроскопах Axiovert 25 и НЕОФОТ-21 (рис. 5.2). Работа проводилась в режиме светлого поля в отраженном свете с использованием стандартных объективов, обеспечивающих максимальное увеличение до 1 500 крат.

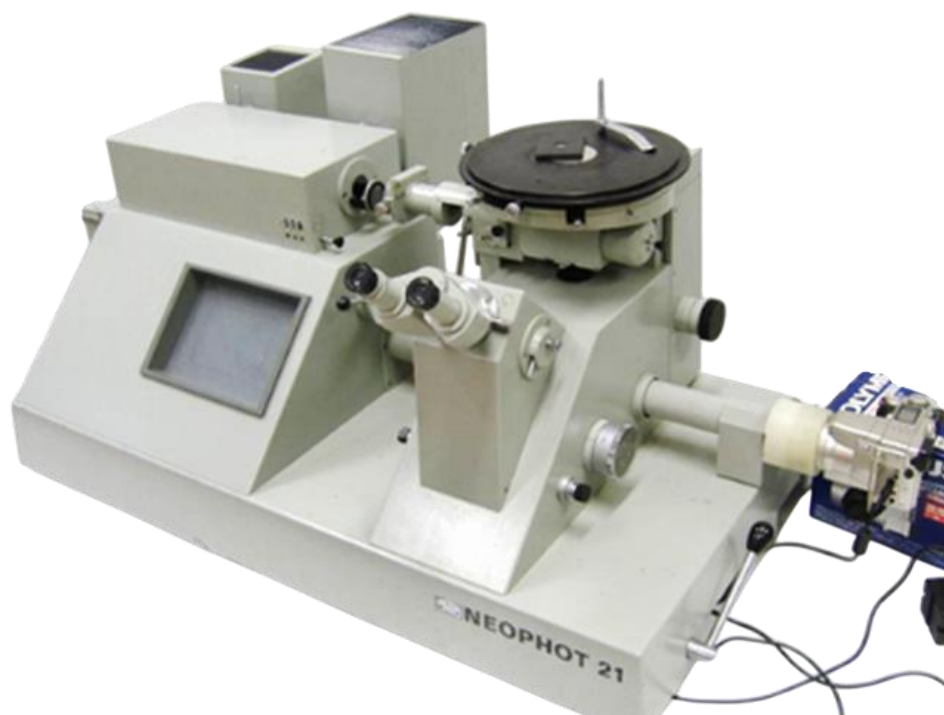


Рис. 5.2 – Общий вид оптического микроскопа «Neophot-21».

Послойный анализ покрытий выполнялся методом оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectrometer) на спектрометре GDA 650 HR.

Оптико-эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда используется для анализа металлических и неметаллических твердых тел и позволяет оценивать толщину поверхностных слоёв, изучать элементный состав и градиенты концентрации элементов. Этот метод характеризуется высокой точностью, широким диапазоном измеряемых толщин (от сверхтонких пленок <50 нм до слоев в несколько сотен микрометров) и низкими пределами обнаружения элементов (от 1 до 50 ppm), что делает его одним из наиболее эффективных для элементного анализа.

Метод основан на распылении поверхности образца в тлеющем разряде и регистрации оптического излучения возбужденных атомов. Анализируемый образец помещается в полый анод спектрометра, где генерируется плазма, обеспечивающая перевод атомов материала образца в газовую фазу. Для исследования непроводящих неметаллических материалов предусмотрен режим генерации плазмы высокочастотным переменным напряжением. Регистрация и анализ длин волн и интенсивности излучения распыленных атомов позволяют проводить качественный и количественный анализ элементного состава с высокой чувствительностью. В случае

анализа слоистых систем, таких как покрытия, получаемый спектр представляется в виде концентрационного профиля распределения элементов по глубине.

В настоящей работе эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда применялась для оценки толщин и составов слоев покрытий. Полученные значения толщины использовались для расчета интегральной скорости осаждения. В соответствии с подходом, изложенным в п. 1.3.2, общую толщину покрытия определяли как сумму толщины геометрического прироста и эффективной толщины диффузионной зоны. Эффективная толщина диффузионной зоны устанавливали по базовому концентрационному параметру – положению точки перегиба на кривой концентрационного профиля диффундирующего элемента.

Методика оценки общей толщины проиллюстрирована на рисунке 5.3 на примере интерпретации концентрационных профилей биметаллической системы Та-Сu (Та – элемент покрытия, Сu – материал подложки).

Концентрационный профиль на рисунке условно разделен на три области:

- Область I (от 0 до h_1) – слой конденсационного покрытия на поверхности подложки;
- Область II (от h_1 до h_2) – область взаимной диффузии, начинается в точке h_1 (первый перегиб) и заканчивается в точке h_2 (второй перегиб);
- Область III (от h_2 до h_3) – область следовых количеств элемента покрытия.

Общая толщина покрытия рассчитывалась как сумма областей от 0 до h_1 и от h_1 до h_2 . Соответственно, средняя интегральная скорость осаждения покрытия (формирования модифицированного слоя) определялась без учета области проникновения следовых количеств (область III) по формуле: $v_2 = h_2/t$, где t – время осаждения. Разделение покрытия на составляющие слои (конденсационный и диффузионный) для оценки скорости роста каждого из них в отдельности не проводилось, поскольку процессы формирования конденсационного и диффузионного слоев являются взаимосвязанными и протекают одновременно.

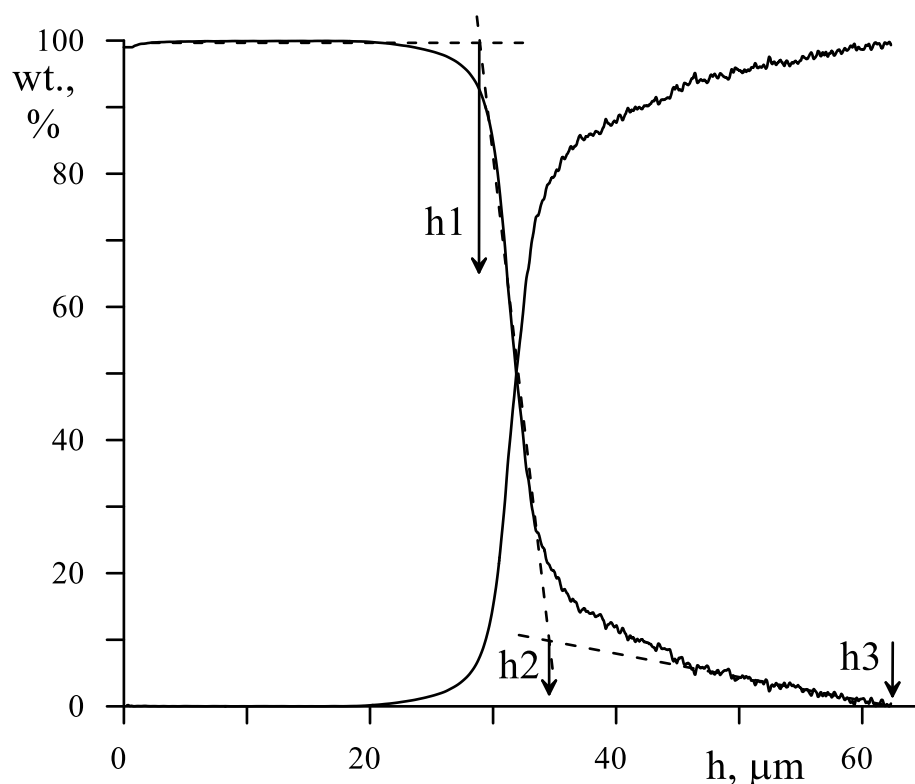


Рис. 5.3. Схема анализа концентрационного спектра спектрометра GDA 650R.

Рентгенофазовый и текстурный анализ покрытий

Фазовый и текстурный анализ образцов проводился на дифрактометрах ДРОН-6, ДРОН-3М, ДРОН-2 (со специальной текстурной приставкой) и ДАРТ-УМ I. Для фазового анализа съемка проводилась в CuK_{α} - излучении, а для текстурного анализа в CoK_{α} и FeK_{α} - излучениях.

Оценка толщины покрытий основывалась на ослаблении рентгеновских лучей в материале по методикам, описанным авторами [474, 475]. Использовалось два варианта оценки толщины покрытия – h . Первый вариант пригоден для покрытий и подложки без текстуры или с одинаковой текстурой. Расчёт толщины покрытия в этом варианте проводился по отношению интенсивностей отражения НКЛ от подложки без покрытия I_{0d} и от подложки с покрытием I_d толщиной h для рентгеновских лучей, «отраженных» от монохроматора под углом θ_0 по формуле:

$$h = \ln(I_{0d}/I_d) \sin\theta_0 / 2\mu_n \quad (5.1).$$

Линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей применяемой длины волны в покрытии μ_n оценивался по формуле:

$$\mu_n = \rho_n [0,2 + \sum_j w_j (\tau/\rho)_j] \quad (5.2),$$

где ρ_n – плотность пленки, w_j – массовая доля j -го элемента, (τ/ρ) – массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей этим элементом. Предполагается, что пленка (покрытие) является сплошной и однородна по толщине и элементному составу.

Второй способ оценки толщины покрытия работает даже для покрытий, имеющих текстуру и основан на определении отношения интенсивности рентгеновских рефлексов (I) двух порядков отражения (НКЛ и 2Н2К2Л) от покрытия, что используется при решении уравнения:

$$B = I_{\text{НКЛ}}/I_{2\text{Н}2\text{К}2\text{Л}} = C (1 - \exp(-2\mu_n h / \sin\theta_{\text{НКЛ}})) / (1 - \exp(-\mu_n h / \sin\theta_{2\text{Н}2\text{К}2\text{Л}})) \quad (5.3),$$

где $C = I_{\infty\text{НКЛ}}/I_{\infty 2\text{Н}2\text{К}2\text{Л}}$ – соотношение интенсивности для массивного образца, μ_n – линейный коэффициент ослабления для материала покрытия, h – толщина покрытия. В качестве линий НКЛ и 2Н2К2Л использовались, как правило, (101) и (202).

Полюсные фигуры для текстурного анализа строились в уровнях средней полюсной плотности [476]. Доли компонент текстуры оценивали методом Θ - 2Θ [474]. Анализировались относительные интегральные интенсивности разрешенных отражений с индексами интерференции (НКЛ) от плоскостей, параллельных поверхности.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования состава и химического строения поверхностных слоёв покрытий проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS (рис. 5.4) с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150 при возбуждении излучением Mg-K α ($E=1253.6$ эВ). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) основана на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения и позволяет определять энергии электронных уровней на основании измеренных кинетических энергий фотоэлектронов. Каждый химический элемент имеет свой специфический набор значений энергий связи для внутренних электронов, и по ним

можно судить об элементном составе образца и ближайшем окружении атомов, то есть о химической связи.

Обработка спектральных данных проводилась с помощью программного обеспечения Casa XPS ver. 2.3.26 (Casa Software Ltd., Teignmouth, UK). На первом этапе обработки проводилось сглаживание, которое позволяло увеличить отношение сигнал-шум. Затем проводилось вычитание фона по методу Ширли и определение интегральной интенсивности компонента (площади под кривой). После определения интегральной интенсивности фотоэлектронных пиков находили состав исследуемого сплава, то есть концентрации элементов C , по формуле:

$$C = (C_a/S_a) / (\sum C_i/S_i), \quad (5.4),$$

где C_a – интегральная интенсивность сигнала фотоэлектронной линии, S_a – фактор относительной чувствительности в РФЭС для данного вещества; $\sum C_i/S_i$ – сумма отношений интегральных интенсивностей к факторам относительной чувствительности для всех элементов, входящих в состав твердого тела.



Рис. 5.4 – Рентгеновский электронный спектрометр SPECS с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150.

Относительные погрешности в определении концентраций элементов составляли, как правило, $\pm 3\%$. Химическое состояние элементов оценивалось по РФЭС спектрам основных электронных уровней с использованием данных [430] и эталонных спектров. Для тантала в качестве эталонного спектра были сняты 4f РФЭС-спектры для тантала в металлическом, химически не связанном состоянии (пластина тантала).

5.2. Осаждение покрытий в экспериментальных кварцевых реакторах

В данном разделе представлены результаты экспериментальных работ по осаждению тугоплавких покрытий, выполненных на кварцевых установках с верхней (ЭУ-В, рис. 4.1) и нижней (ЭУ-Н, рис. 4.2) подачей реагентов, конструктивные особенности которых были подробно описаны ранее (п. 4.2).

Используемые покрытия и подложки

На установке ЭУ-В проводилась отработка процессов газофазного восстановления галогенидов (MoCl_5 , ReCl_5 , TaBr_5) водородом или парами металлов-восстановителей при атмосферном давлении. Исходные реагенты помещали в алундовые лодочки, расположенные в верхней части реактора: галогениды — в испаритель (канал 1), металлы-восстановители — в канал 2. Пары реагентов транспортировались потоком газа-носителя (гелия) через кварцевый смеситель 4 к подложке 3. Температурный режим испарения и осаждения регулировался резистивными печами 5 и нагревателем 6.

Выбор восстановителя определялся термодинамическим моделированием (глава 3). Для получения металлических покрытий Mo и Ta использовали кадмий. Для осаждения борида гафния HfB_2 и карбида гафния HfC использовался более сильный восстановитель — магний. Борид гафния HfB_2 наносился из смеси галогенидов HfI_4 и VCl_3 , а карбид гафния HfC осаждался из смеси HfBr_4 и CCl_4 . Осаждение карбида гафния, в отличие от остальных покрытий, проводилось в кварцевой установке ЭУ-Н.

Несмотря на более высокую восстановительную способность магния, его применение является более сложным по сравнению с использованием кадмия из-за более высоких температур испарения и склонности его соединений (галогенидов и оксидов) к соосаждению, что может приводить к загрязнению покрытия.

В качестве подложек для металлических покрытий использовались образцы из меди и молибдена диаметром 14 мм (высота 5 мм) или размером 10×10×5 мм. Покрытия из молибдена наносились на медные подложки, а рения и тантала – как на медные, так и на молибденовые. Подготовка поверхности образцов перед осаждением включала полировку (до шероховатости $R_a \sim 1,6$ мкм) и обезжиривание этиловым спиртом. При осаждении HfC в качестве подложек использовались молибденовые образцы (диаметр 14 мм, высота 5 мм), а для осаждения HfV₂ — образцы из графита марок ГЗМ и пирографита МПГ-6 (размер 10×10×5 мм). Последовательность нанесения слоев на различные типы подложек приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Слои многослойных покрытий
на подложках из меди и молибдена.

Подложка	Один слой покрытия	Два слоя покрытия	Три слоя покрытия
Cu	Mo, Re, Ta	Cu – Mo – Ta Cu – Mo – Re	Cu – Mo – Re – Ta
Mo	Ta, Re	Cu – Re – Ta	

Во всех экспериментах в качестве газа-носителя применялся гелий высокой чистоты (содержание основного вещества не менее 99,9998 %). Чистота применяемых галогенидов и металлов-восстановителей составляла не ниже 99,98 %.

Осаждение проводилось в интервале температур подложки $T = 800\text{--}1200$ К в течение 30–60 минут. Концентрационный поток реагентов C_i (моль/ч) в реакционной зоне задавался регулировкой скорости потока газа-носителя и давления насыщенных паров каждого реагента в соответствии с уравнениями 4.1 и 4.2 (п. 4.7). Давление насыщенных паров $p_i = f(T)$ определялось температурой испарения с использованием справочных данных, приведенных в п. 1.5.4.

Соотношение элементов в смеси реагентов в системе поддерживалось на уровне $Cl(Br) / Cd = \text{от } 1 / 5 \text{ до } 2 / 1$ (для системы $ReCl_5 - Cd - Cl/Cd = \text{от } 1 / 1 \text{ до } 10 / 1$). Для подавления преждевременного разложения $ReCl_5$ в газ-носитель добавлялся хлор (~5% от его содержания в $ReCl_5$). Для смеси реагентов в системе $ReCl_5 - Cd$ и смеси в системе $ReCl_5 - Zn$ в процессе работы были проведены оценочные термодинамические расчёты процесса осаждения покрытий.

Для процесса осаждения HfB_2 , ввиду отсутствия полных термодинамических данных, оптимальные режимы нанесения покрытий подбирались экспериментально. В ходе поиска варьировались следующие параметры: давления паров галогенидов и металла-восстановителя, время осаждения покрытий t , температура образца T , суммарный расход гелия G , линейная скорость потока перед образцом V .

Методика осаждения покрытий

Подготовка установки к работе включала несколько последовательных этапов. На первом этапе проверялась герметичность системы опрессовкой повышенным давлением инертного газа с контролем утечек с помощью мыльного раствора. После устранения течей внутренний объем реактора и газовых магистралей вакуумировался форвакуумным насосом до остаточного давления 0,2 Па. По истечении 10 минут откачка прекращалась, в реактор напускался гелий, и устанавливался расход по каждому газовому каналу 3 мл/с, одновременно с этим газоочистные ловушки выводились на заданный тепловой режим.

Загрузка реагентов в испарители (лодочки и емкости) производилась поочередно в потоке инертного газа для минимизации контакта с воздухом. После загрузки реагентов в реактор помещался образец. Для удаления атмосферного воздуха, неизбежно попадающего при загрузке, система продувалась газом-носителем в течение 5 минут.

Для десорбции газов с поверхности подложек проводился их предварительный прогрев: молибденовые образцы – в токе водорода при $T = 870 \text{ K}$ (10 мин), графитовые – в токе инертного газа при $T = 1273 \text{ K}$ (10 мин).

Выход на рабочий режим осуществлялся в строгой последовательности: сначала задавалась температура нагревателя образца, затем включались нагреватели каналов подвода реагентов и, в последнюю очередь, нагреватели испарителей. Нагреватели испарителей выводились на режим со скоростью 100 К/мин, причем сначала включался испаритель металла-восстановителя, и только через 5 минут – испаритель галогенида. Началом эксперимента считался момент выхода всех нагревателей на заданный температурный режим.

Завершение эксперимента также проводилось поэтапно. За 3 минуты до окончания заданного времени отключались нагреватели испарителей, через 3 минуты отключались нагреватели каналов подвода реагентов, что фиксировалось как

окончание опыта. Еще через 5 минут отключался нагрев образца; дальнейшее охлаждение образца происходило в потоке газов. После снижения температуры в реакторе до ~ 300 К образец извлекался. Реактор герметизировался, и в нем создавалось избыточное давление гелия ($\sim 1,5$ атм) для предотвращения контакта остатков реагентов с атмосферным воздухом до следующего эксперимента.

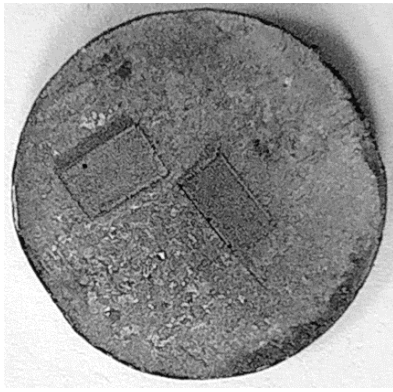
Результаты осаждения покрытий Mo, Ta, Re

В результате газофазного восстановления кадмием галогенидов MoCl_5 , ReCl_5 , TaBr_5 были получены плотные металлические пленки Mo, Ta, Re при температурах ниже 1200 К и соотношениях реагентов Галоген/Cd = 2 / 1, близких к стехиометрическому (для образования CdCl_2 или CdBr_2).

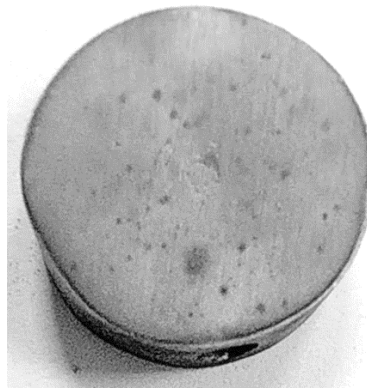
Увеличение относительного содержания кадмия (от стехиометрического соотношения 2/1 до 1/5) приводило к повышению минимальной температуры осаждения однофазных пленок: для молибдена – с 920 до 1100 К, для тантала – с 800 до 1100 К. Покрытия рения были получены в интервале температур 850–1100 К и, в отличие от Mo и Ta, не осаждались при значительном избытке кадмия.

Наиболее качественные покрытия (рис. 5.5) были получены при условиях, представленных в таблице 5.2. Осаждение каждого слоя покрытия проводилось в течение 60 минут и при скорости подачи реагентов (по кадмию) $\sim 0,001$ моль/ч.

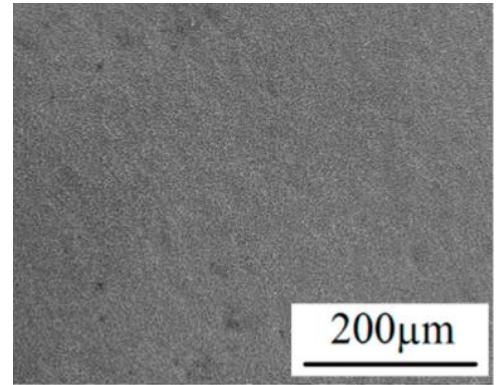
Экспериментально наблюдаемые закономерности осаждения покрытий Mo и Ta (табл. 5.2) хорошо согласуются с выводами термодинамического анализа (п. 3.2, 3.3) как по температурам осаждения, так и по областям образования фаз. Была подтверждена возможность осаждения тантала при относительно низких температурах (от 800 до 1100 К), отмечено, что минимальная температура осаждения возрастает с увеличением содержания кадмия. Отсутствие примесей кислорода в покрытиях также коррелирует с расчетными данными, согласно которым кислород преимущественно связывается в летучие оксигалогениды, не загрязняя растущую пленку и даже способствуя очистке поверхности подложки.



а) Мо на Cu



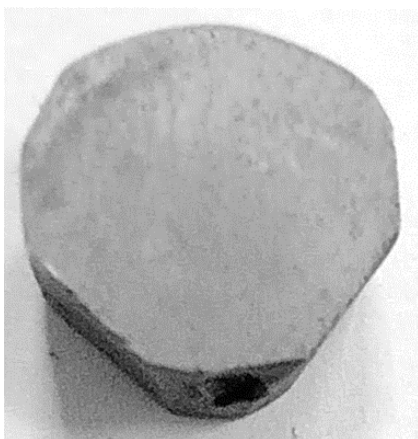
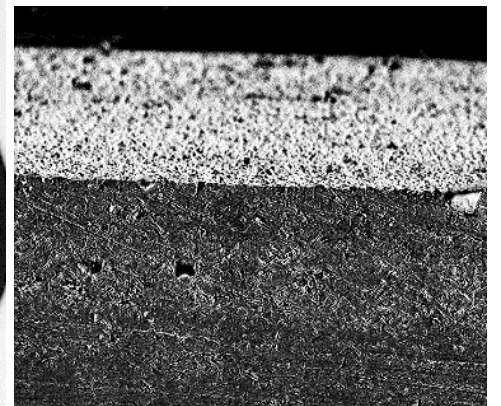
б) Мо на Re



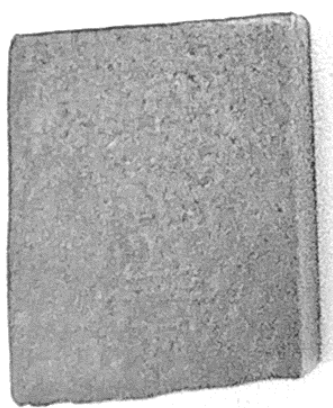
в) Ta на Mo



г) Ta на Re (рений на молибдене) – 5 мкм в 1 см



д) Re на Mo



е) Re на Cu

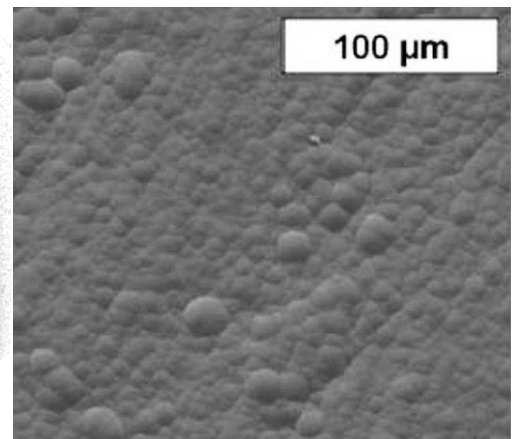


Рис. 5.5 – Покрытия Mo, Ta, Re (образцы d14 мм или 10x10x5мм).

Таблица 5.2 – Оптимальные условия осаждения покрытий Mo, Re, Ta.

Подложка	Покрытие	Галогенид	Галоген/Cd (кроме <i>a</i> и <i>б</i>)	Т, К образца	Т, К – литобзор	h, мкм
Cu	Mo	MoCl ₅	2 / 1	923	~1123÷1223	0,58
Cu	Re	ReCl ₅	10 / 1	973	~ 1273÷1573	0,35
Mo	Ta	TaBr ₅	1 / 1	1073	~1073÷1273	0,68
C	HfB ₂	HfI ₄	1 / 2 ^{a)}	1173	~1123÷1223	2,6
Mo (Re)	HfC	HfBr ₄	1 / 1,3 ^{б)}	1073	~1373÷1473	3

^{a)} HfI₄ / BCl₃ / Mg = 1 / 2 / 20; ^{б)} HfBr₄ / CCl₄ / Mg = 1 / 1 / 10.

Для системы ReCl₅–Cd детальное термодинамическое моделирование не проводилось из-за недостатка и противоречивости данных по соединениям рения. Однако оценочные термодинамические данные по свойствам некоторых соединений рения были получены и приведены в табл. 2.5 (глава 2), а также в работе [477]. Указанные данные были использованы для оценочных расчётов восстановления ReCl₅ кадмием и цинком. Условия расчётов были аналогичны расчётам, которые проводились для MoCl₅ (см. п. 3.2). Полученные результаты расчётов также имеют оценочный характер и могут быть использованы только для предварительной качественной оценки условий осаждения рениевых покрытий.

Основным результатом проведенных термодинамических расчётов осаждения покрытий из смеси ReCl₅ – Cd является вывод о том, что осаждение чистого рения возможно при температурах выше 923 К и соотношении реагентов, близком к стехиометрическому Cl / Cd = 1 / 2. Результаты термодинамических расчётов согласуются с результатами эксперимента (табл. 5.2).

Для реакционной смеси ReCl₅ – Zn расчёты показали возможность осаждения чистого рения при более высоких температурах 1123 К и выше, что связано с возможным соосаждением оксида ZnO в присутствии кислорода в реакционной смеси. Экспериментальная проверка восстановления ReCl₅ цинком не проводилась.

Результаты осаждения покрытий HfB₂

Осаждение покрытий HfB₂ проводилось на графитовых подложках в интервале температур 950–1200 К при различных соотношениях реагентов HfI₄ : BCl₃ : Mg. Наиболее качественные покрытия (рис. 5.6) были получены при продолжительности

осаждения $t = 60$ мин, температуре $T = 1173$ К и соотношении реагентов $\text{HfI}_4 : \text{VCl}_3 : \text{Mg} = 1 : 2 : 20$, то есть при избытке металла-восстановителя. Суммарный расход газов составлял $G = 93$ см³/с, (линейная скорость $V = 7.4$ см/с), что обеспечивало скорость подачи реагентов $\sim 0,001$ моль/ч (по HfI_4).

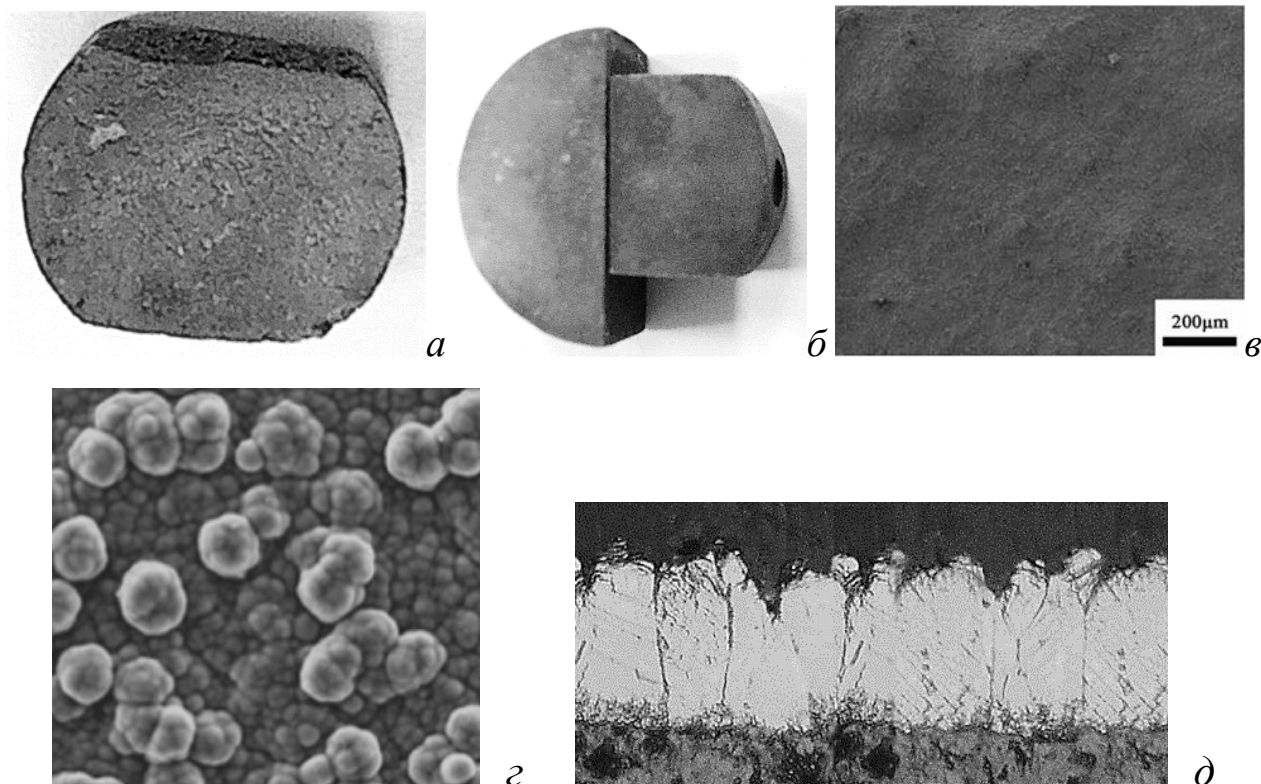


Рис. 5.6 – Покрытия HfB_2 а) на графите и б) и в) на молибдене (образцы $d14$ мм). Структура г) поверхности и д) среза покрытий на молибдене (в 1 см – 5 мкм).

Для всех полученных покрытий наблюдалась столбчатая поликристаллическая структура (рис. 5.5 и 5.6). Размер кристаллитов в поперечнике варьировал от $0,5$ до $1,5$ мкм. Исключение составили покрытия Re на Cu (рис. 5.5 е) и HfB_2 на Mo (рис. 5.6 г, д), для которых кристаллиты были немного крупнее – до 5 - 8 мкм в диаметре.

Рентгеноструктурный анализ полученных покрытий

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что на штрих-диаграммах образцов (рис. 5.7) присутствуют рефлексы как от покрытия, так и от подложки. Интенсивность линий покрытий Ta , Re и Mo уступала интенсивности линий подложек (Mo и Cu). Интенсивность линий покрытия HfB_2 была выше, чем интенсивность линий графитовой подложки. Все покрытия имели кристаллические структуры,

соответствующие объемным материалам: Cu – ГЦК, Ta(α) – ОЦК и Mo – ОЦК, Re – ГПУ, и HfB₂ – простая гексагональная (пространственная группа P6/mmm).

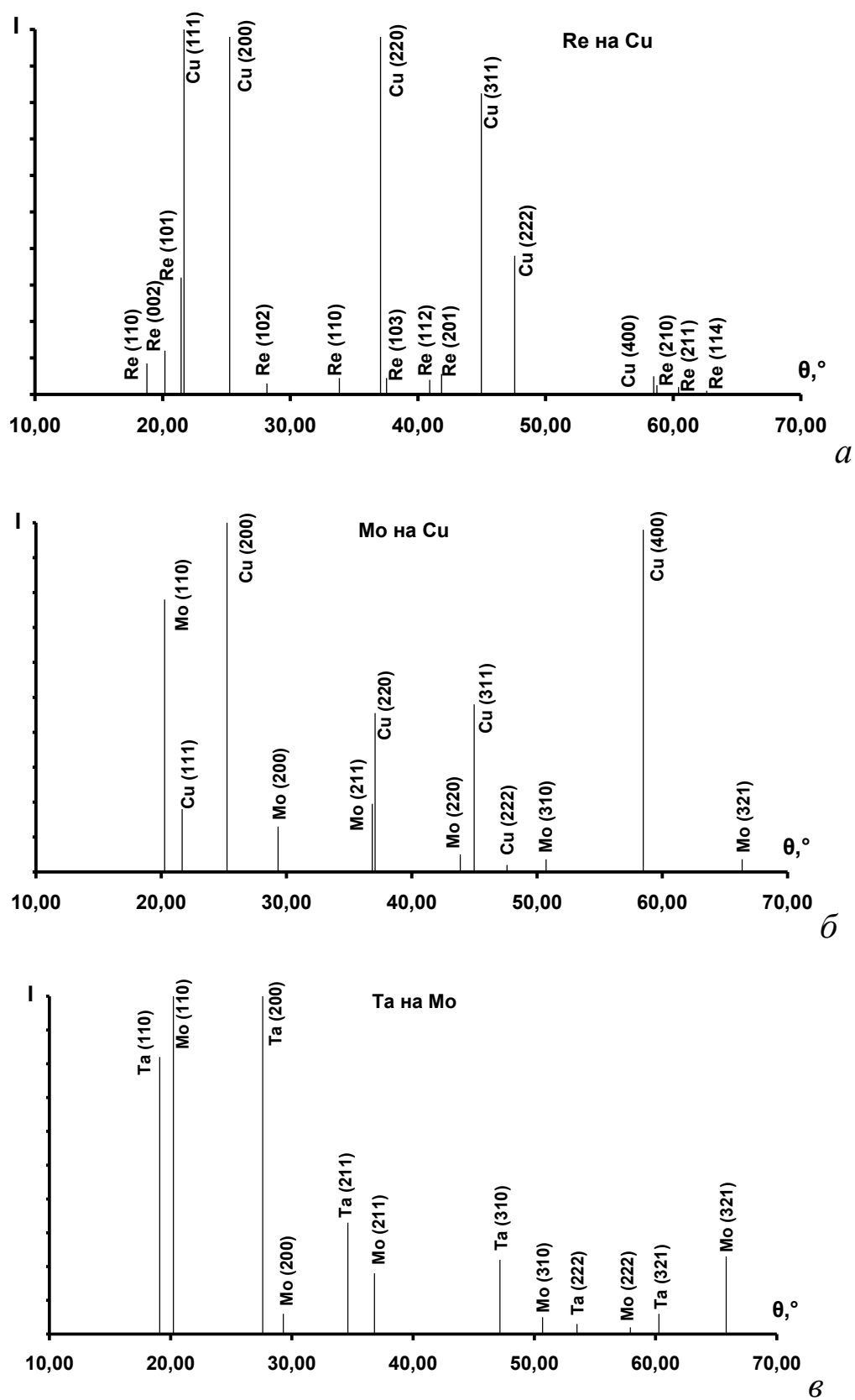


Рис. 5.7 начало.

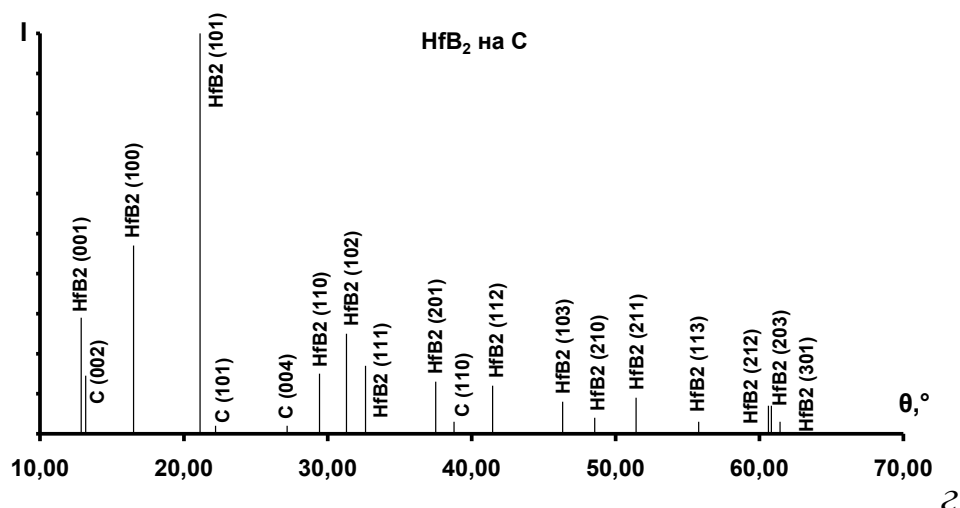


Рис. 5.7 – Рентгенограммы:

a — Re на Cu; *б* — Mo на Cu; *в* — Ta на Mo; *г* — HfB₂ на C.

Расчет толщины покрытий выполнялся по уравнению 5.1 [474], применимость которого требует отсутствия текстуры в материале подложки. Для проверки этого условия был проведен **текстурный анализ подложек** [478, 479] (рис. 5.8).

Для подложки Mo на прямых полюсных фигурах (ППФ) не выявлено четкой и определенной картины в распределении полюсной плотности (рис. 5.8, а).

Для медной подложки на ППФ видны зоны повышенной интенсивности, но они распределены незакономерно (рис. 5.8, б).

Для графитовой подложки анализ ППФ показал равномерное распределение полюсной плотности по всему полю полюсной фигуры.

Таким образом, проведенный текстурный анализ подложек свидетельствует об отсутствии в них текстуры, что позволяет использовать уравнение 5.1 для определения толщины покрытий.

Расчеты показали, что толщина однослойных покрытий HfB₂, Mo, Re, Ta находится в диапазоне от 1 до 3 мкм. Для наиболее качественных покрытий, полученных при оптимальных условиях в течение 60 минут, значения толщины – *h* приведены в таблице 5.2. Для многослойных покрытий молибден-рений-тантал (рис. 5.5, г) толщина достигала от 8 до 10 мкм.

Анализ текстур покрытий выявил зависимость текстур от материала подложки. Для танталового покрытия на молибдене на ППФ (200) области с повышенной полюсной плотностью (рис. 5.8, в) представляют собой окружности. Распределение полюсной плотности (200) показывает повышенную интенсивность полюсов в центре и на периферии и ослабленную на средних углах (рис. 5.8, в). Такое распределение полюсной плотности свидетельствует о том, что танталовое покрытие имеет аксиальную текстуру, когда равноценные кристаллографические направления $\langle mnp \rangle$ располагаются параллельно одному направлению, называемому осью текстуры. Оценка доли компонент текстуры Та покрытия показала наличие двух основных компонент $\langle 200 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$ текстуры.

Для покрытий Re на Cu, покрытий Mo на Cu и покрытий HfV₂ на графите закономерного распределения полюсной плотности не зафиксировано (рис. 5.8, г). Это свидетельствует об отсутствии текстуры в этих покрытиях. Анализ результатов измерений доли компонент текстуры покрытий Mo, Re, HfV₂ не выявил сильных компонент, все компоненты слабые.

При химическом газофазном осаждении (CVD) формирование аксиальных (собственных) текстур является широко распространенным явлением [480]. В условиях ненаправленной подачи реагентов, которые чаще всего реализуются в CVD-процессах, ось текстуры ориентируется преимущественно нормально к поверхности подложки или близко к направлению молекулярного пучка. Тип возникающей текстуры определяется главным образом природой осаждаемого материала и параметрами процесса: температурой подложки, скоростью роста слоя и скоростью подачи реагентов; при этом положение подложки в реакционной камере на тип возникающей в покрытии текстуры существенного влияния не оказывает [481, 482].

Для слоев покрытий с кубической решеткой предпочтительная ориентация может довольно сильно различаться (TiN – 111, Cr – 110, CrN – 220). В слоях покрытий с гексагональной решеткой (Ti, TiB₂, HfV₂) наиболее часто наблюдается текстура (00l).

Аксиальные (собственные) текстуры, как правило, образуются в покрытиях на мелкозернистых и полированных подложках при отсутствии их ориентирующего влияния. Подложка из молибдена была отполирована и имела мелкозернистую структуру, поэтому при осаждении покрытий α -Ta образовалась собственная аксиальная текстура.

При осаждении Mo и Re использовались медные подложки с крупнокристаллической структурой (рис. 5.9). Такая структура, как правило, оказывает ориентирующее воздействие на стадии зарождения покрытий, препятствуя формированию аксиальной текстуры. Ориентирующее влияние подложки уменьшается с ростом толщины покрытия и становится несущественным при толщине 3 - 10 мкм [214, 483], но в нашем случае полученные покрытия имели меньшую толщину.

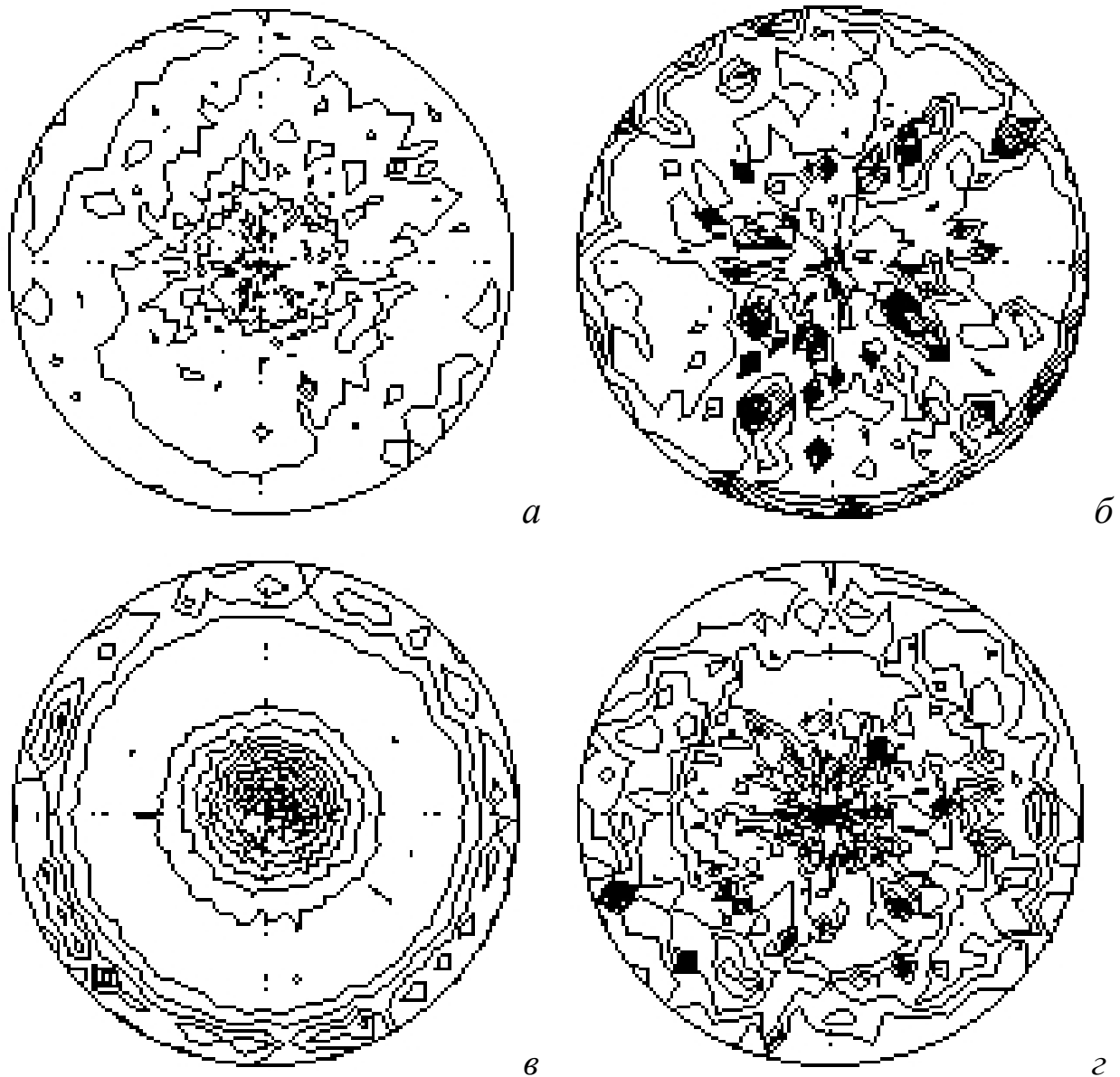


Рис. 5.8 – Прямые полюсные фигуры

подложек: а – Mo (200), б – Cu (200) и покрытий: в – Ta (200), г – Re (002).

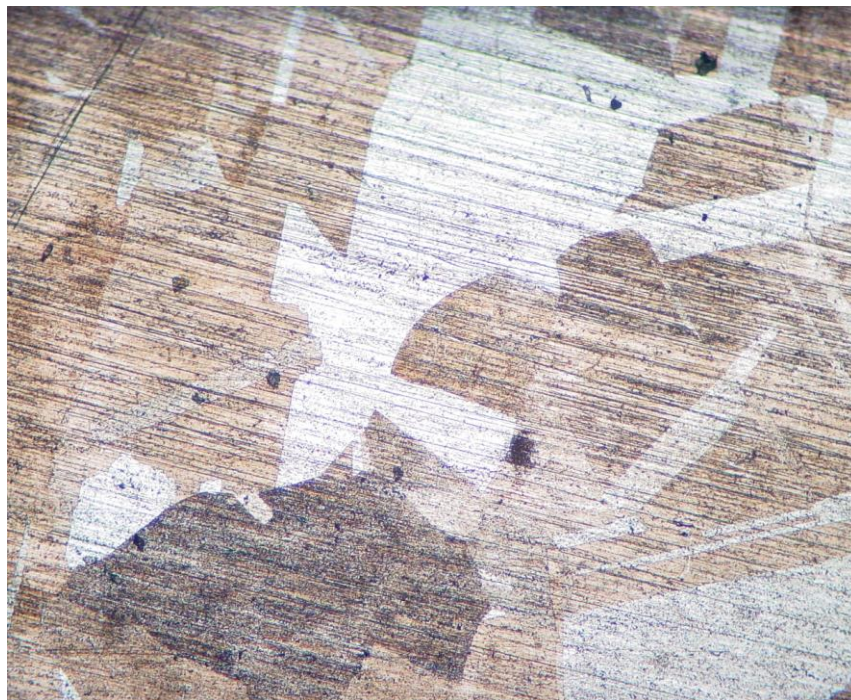


Рис. 5.9 – Макроструктура медных подложек.

Результаты осаждения покрытий HfC

Осаждение карбида гафния проводилось на кварцевой установке ЭУ-Н (рис. 4.2) с вертикальным расположением реакционной камеры и с подачей паров реагентов снизу-вверх. В качестве подложек использовались молибденовые образцы (99,99% Mo) диаметром 10 мм, толщиной 5 мм. Для предотвращения взаимодействия молибдена с углеродом на подложки предварительно наносился подслои рения в соответствии с условиями, приведенными в табл. 5.2.

В процессе осаждения использовалась смесь реагентов HfBr_4 с CCl_4 и металл-восстановителя Mg. Пары реагентов подавались в реакционную зону отдельными потоками газа-носителя (гелия), после чего смешивались и вступали в реакцию на поверхности образца. Для очистки гелия от кислорода и паров воды применялась ловушка с губчатым титаном, нагреваемая до 600–700 К.

Осаждение проводилось при продолжительности осаждения 60 мин, в интервале температур 873–1273 К, при соотношении компонентов HfBr_4 : CCl_4 : Mg в пределах (1–3) : (1–2) : 20, при общей скорости потока газов $\sim 2 \text{ см}^3/\text{с}$ (линейная скорость потока 0,002 см/с) и расстоянии от зоны смешения до образца ~ 40 мм.

Наиболее качественные светло-серые покрытия (рис. 5.10), толщиной ~ 3 мкм, были получены при температуре ~ 1073 К и соотношении скоростей подачи реагентов $\text{HfBr}_4 : \text{CCl}_4 : \text{Mg} = 2 \times 10^{-5} : 2 \times 10^{-5} : 2 \times 10^{-4}$ (моль/ч) при продолжительности осаждения 60 минут на расстоянии от зоны смешения до образца ~ 40 мм. По данным рентгенофазового анализа, в составе покрытий присутствовала основная фаза HfC , а также примесь Hf в количестве менее 1%.

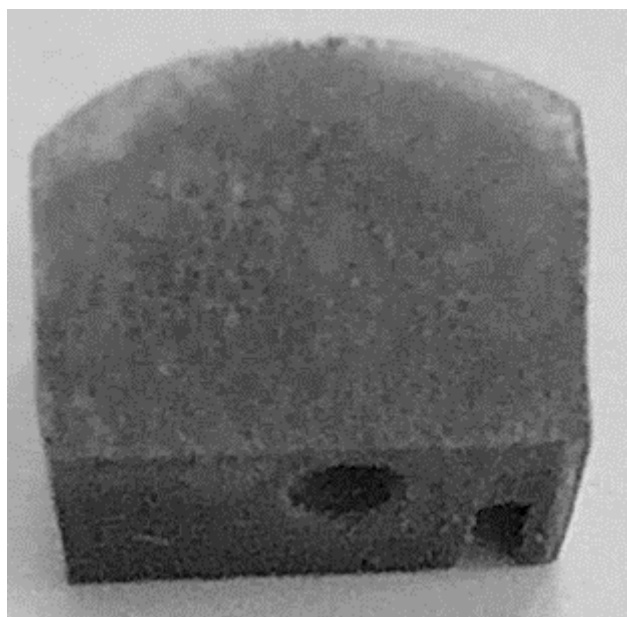


Рис. 5.10 – Покрытие HfC на подслое рения на молибдене.

Полученные результаты по осаждению покрытий Mo , Re , Ta , HfB_2 , HfC показали, что восстановление галогенидов парами металлов-восстановителей (Cd , Zn , Mg) позволяет получить плотные покрытия из тугоплавких материалов. При этом использование металлов-восстановителей обеспечивает снижение температуры осаждения на $100\text{--}300$ К по сравнению с водородным восстановлением галогенидов (температуры водородного восстановления приведены в табл. 5.2, столбец «Т, К – лит. обзор», на основании данных гл. 1, п. 1.5).

В литературном обзоре (п.1.5.1, п.1.6) отмечалось, что применение щелочных металлов, магния и других сильных восстановителей в газофазных процессах не всегда целесообразно. Это связано с возможностью преждевременного восстановления галогенидов в газовой фазе (вне подложки), приводящего к образованию порошкообразных осадков, а также с потенциальным взаимодействием металлов-восстановителей с материалом подложки с образованием твердых растворов.

С учетом указанных ограничений в дальнейших экспериментах на установках серии ЭУ преимущественно использовался кадмий как восстановитель, позволяющий проводить процесс осаждения при относительно низких температурах и обеспечивающий формирование качественных покрытий.

5.3. Осаждение покрытий молибдена в установке ЭУ-ЛП

Методика осаждения

Общая схема проведения экспериментов в реакторе ЭУ-ЛП была рассмотрена ранее в п. 4.7. Процесс осаждения покрытий проводится в реакторе (рис. 4.12), фрагмент которого представлен на рисунке 5.11. При осаждении молибдена в испаритель галогенидов загружался хлорид молибдена, а в испаритель металла-восстановителя – кадмий.

Подача газа-носителя осуществлялась только в испарителе; средний канал не использовался и был заблокирован. В качестве газа-носителя использовался гелий с содержанием не менее 99,9998% основного вещества. В качестве реагентов использовались хлорид молибдена с содержанием не менее 99,98% основного вещества и кадмий с содержанием не менее 99,98% основного вещества.

Осаждение молибдена проводилось на подложки из Cu, сталь 3, сталь 12X18H10T (Fe67,9C0,12Cr18Ni10Ti0,8Si0,8Mn2S0,023P0,035Cu0,3 масс.%), сплав ЖС6У-ВИ (Ni59Cr11Co9W9Al6Ti2Mo2Nb1 масс.%), сплав Inconel X750 (Ni70Cr16Ti3Al0,5 Nb0,92C0,08Mn1Si0,5Co1Fe7 масс.%). Поверхность образцов перед осаждением полировалась до шероховатости $R_a \sim 1,6$.

Нагрев реагентов осуществлялся резистивными спиральными нагревателями, а для нагрева образцов использовался индукционный нагреватель ВЧ-20А компании «Проминдуктор-ТМ» (нагреватели на рис. 5.11 не показаны). Потоки реагентов вокруг держателя с образцами в реакционной камере ограничивались кварцевой трубкой. При осаждении покрытий задавались следующие параметры: температуры испарения галогенида $T = 388 - 410\text{K}$ ($P = 4 - 12$ тор), кадмия $T = 750-768\text{K}$ ($P = 6-12$ тор) и температуры осаждения T_D от 823 до 1123 К. Условия осаждения покрытий приведены в таблице 5.3.

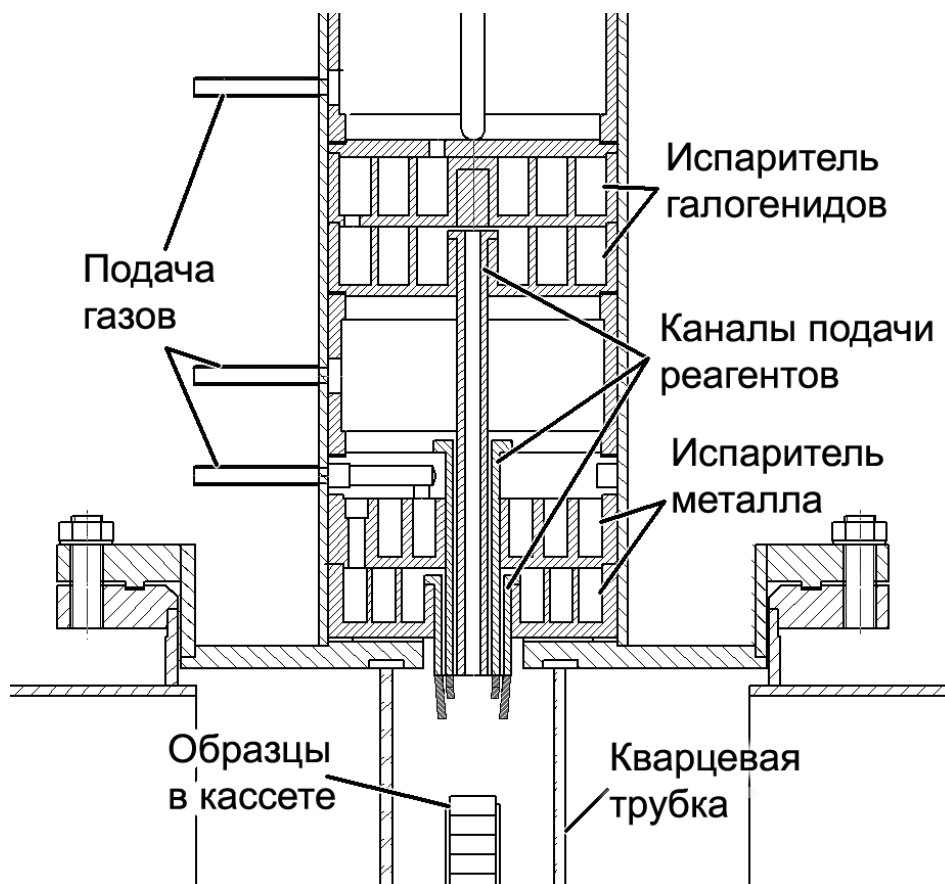


Рис. 5.11 – Схема осаждения покрытий в установке ЭУ-ЛП

Выбор условий осаждения осуществлялся в соответствии с результатами термодинамического анализа системы « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ » (Глава 3, п.3.2). Расчеты показали, что образование «чистого» молибдена возможно при стехиометрическом соотношении $\text{Cl}/\text{Cd} = 2/1$, а также при отклонении соотношения Cl/Cd от стехиометрии в интервале от $1/10$ до $10/1$. Минимальная температура образования чистого молибдена ~ 800 К достигается при недостатке кадмия. Некоторый избыток кадмия по сравнению со стехиометрией приводит к полному связыванию хлора, что препятствует образованию летучих оксихлоридов молибдена. В этом случае температуры осаждения чистого молибдена превышают ~ 1100 К. При более низких температурах вместе с молибденом могут соосаждаться примеси оксидов MoO_2 .

В соответствии с результатами термодинамических расчетов при восстановлении MoCl_5 парами кадмия использовалось соотношение Cl/Cd не превышающее стехиометрического. При этом учитывалось, что снижение содержания кадмия

нецелесообразно, так как уменьшение доли восстановителя в системе приводит к снижению выхода реакции по молибдену.

Для осаждения молибденовых покрытий кроме восстановления MoCl_5 кадмием применялось также водородное восстановление. Эксперименты с использованием водородного восстановления проводились при температурах 823 К или выше.

Методика проведения экспериментов по осаждению покрытий описана ранее для установок из кварца (п.5.2) и практически не изменялась для установок ЭУ-ЛП.

Таблица 5.3 – Условия осаждения покрытий Мо на подложках: Cu, ст3 (сталь3), ст12 (сталь 12Х18Н10Т), ЖС (сплав ЖС6У-ВИ), In (сплав Inconel X750).

Подложка	$C_{\text{MoCl}_5} \times 10^{-3}$, моль/ч	$C_{\text{Cd}} \times 10^{-3}$, моль/ч	T_D , К	t, мин	h2, мкм	v2, мкм/ч
Cu/1	4,2	7 (H ₂)	823	60	0,1	0,1
Cu/2	4,2	4,2	823	60	0,1	0,1
Cu/3	3	3	973	60	0,18	0,18
Cu/4	3	3	1000	60	0,2	0,2
Cu/5	3	3	923	120	0,2	0,1
ст3/1	3	3	1000	60	0,2	0,2
ст3/2	3	3	923	60	0,1	0,1
ст3/3	3	3,5	900	120	0,2	0,1
ст12/1	4	7 (H ₂)	1000	60	0,7	0,7
ст12/2	3	3	1000	60	0,7	0,7
ст12/3	1,5	3	923	60	0,55	0,55
ЖС/1	4	7 (H ₂)	1023	60		0,1
ЖС/2	1.5	3	923	60	1	1
ЖС/3	4	4,5	1123	120		
In/1	4	7 (H ₂)	973	120	0,3	0,15
In/2	1,5	3	923	240		0,1

Осаждение покрытий молибдена на медной подложке

Для молибденовых покрытий, полученных в течение одного часа при температуре осаждения $T_D = 823$ К, на рентгеновских спектрах и спектрах

характеристического рассеяния наблюдались пики Mo и более интенсивные пики материала подложки – меди (рис. 5.12). Высокая интенсивность линий медной подложки обусловлена малой толщиной сформированных покрытий.

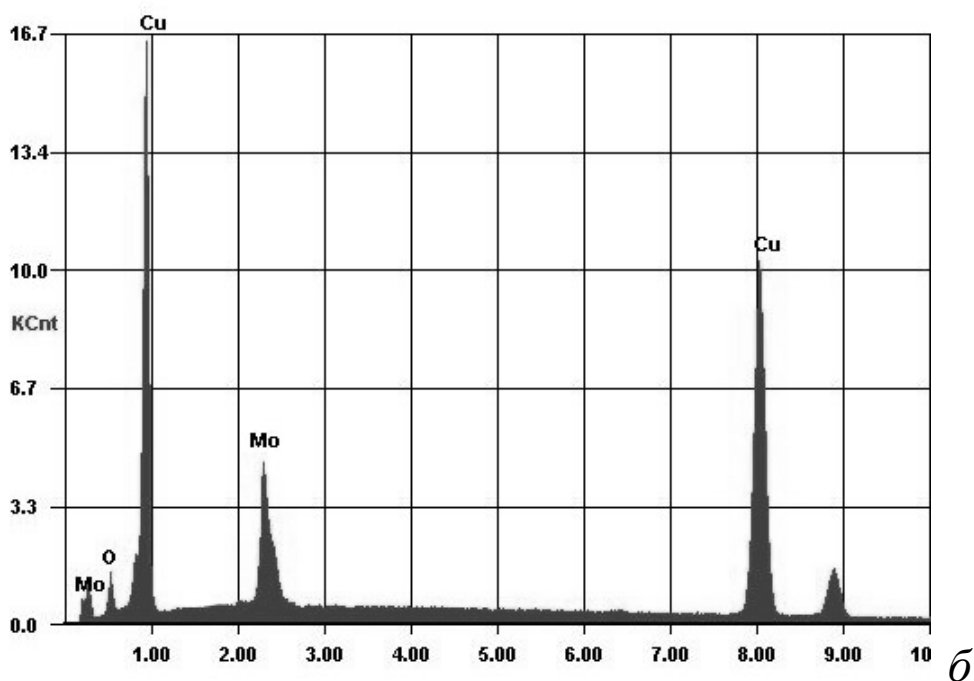
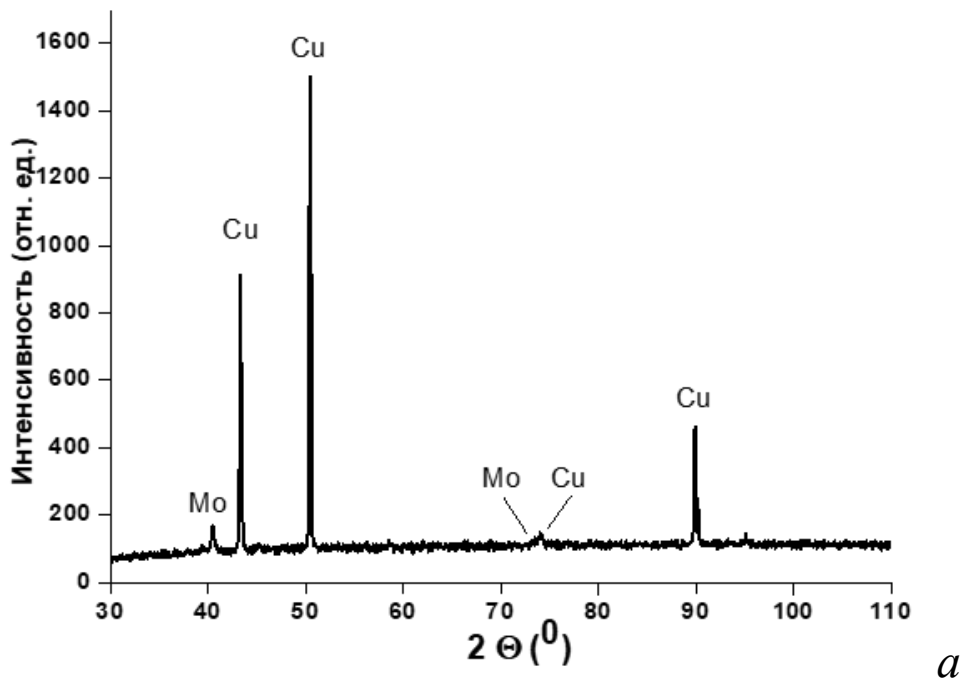


Рис. 5.12 – Спектры Mo покрытия на Cu подложке ($T_D = 823$ К, с водородом):

а) рентгеновская дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$),

б) спектр характеристических излучений, собранный со всей площади.

По разнице интенсивностей излучения рентгеновских спектров, зарегистрированных от подложки и от подложки с покрытием (уравнение 5.1), была проведена оценка средней толщины покрытия. Установлено, что при температуре осаждения 823 К за один час формируется покрытие толщиной $\sim 0,1$ мкм, что соответствует скорости осаждения $\sim 0,1$ мкм/ч. При увеличении продолжительности процесса до двух часов толщина покрытия возрастала пропорционально, достигая $\sim 0,2$ мкм, при сохранении постоянной скорости роста. Повышение температуры осаждения на 170 К (до 1000 К) приводило к увеличению скорости осаждения примерно в два раза – до $\sim 0,2$ мкм/ч.

Одной из особенностей осаждения молибдена на медь являлось небольшое травление поверхности меди хлоридом молибдена с образованием хлоридов меди, которые разлагались на держателе образцов до чистой меди. Такое химическое травление способствовало очистке поверхности от оксидов.

На электронно-микроскопическом изображении поверхности молибденового покрытия (рис. 5.13) виден рельеф, сформировавшийся при механической обработке поверхности подложки при её подготовке к нанесению покрытия. Формирующееся покрытие повторяет рельеф поверхности, однако его толщина недостаточна для сглаживания исходного рельефа или образования собственной структуры роста. Покрытие представляет собой плотный слой мелких кристаллитов без выраженной текстуры роста.

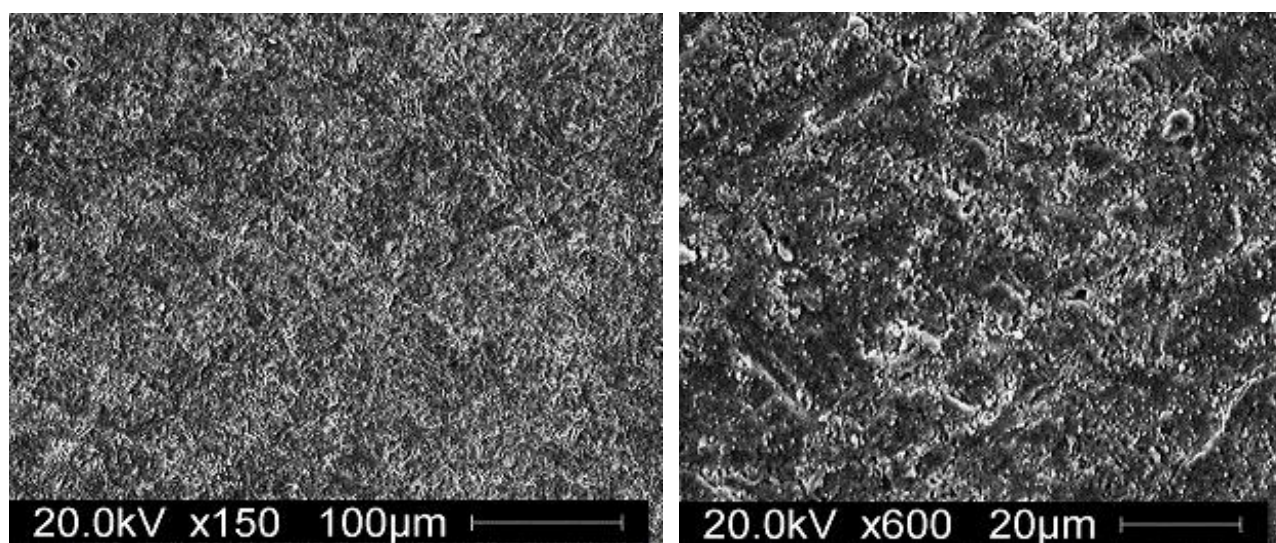


Рис. 5.13 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности молибденового покрытия на медной подложке ($T_D = 823$ К, с водородом).

Скорость роста покрытий, спектры и морфология молибденовых покрытий, полученных с помощью восстановления хлорида молибдена кадмием, практически не отличались от покрытий, полученных с помощью восстановления водородом.

Осаждение покрытий молибдена на сталь 3

Покрытия молибдена на стали 3 получали только при восстановлении хлорида молибдена кадмием. Толщина полученных покрытий, оцененная по уравнению (5.1), не превышала 0,2 мкм. На рентгеновских спектрах (рис. 5.14) регистрировались линии как молибденового покрытия, так и материала подложки – α -Fe. При продолжительности осаждения один час и температуре осаждения 900 - 923 К толщина покрытий составляла $\sim 0,1$ мкм (рис. 5.14, а).

Увеличение продолжительности осаждения до двух часов (рис. 5.14, б) или увеличение температуры осаждения приводили к увеличению толщины покрытий до 0,2 мкм. Таким образом, скорость осаждения при температуре 900 К составляла около 0,1 мкм/ч, а при 1000 К $\sim 0,2$ мкм/ч.

В покрытии на образце на рисунке 5.14, б содержались примеси меди. Их появление объясняется использованием кассетного держателя, в котором одновременно с образцами из стали 3 размещались медные образцы. При осаждении молибдена в системе Mo/Cu происходило химическое травление медных образцов с образованием хлоридов меди, которые переносились к соседним стальным образцам и впоследствии разлагались, загрязняя формируемое молибденовое покрытие.

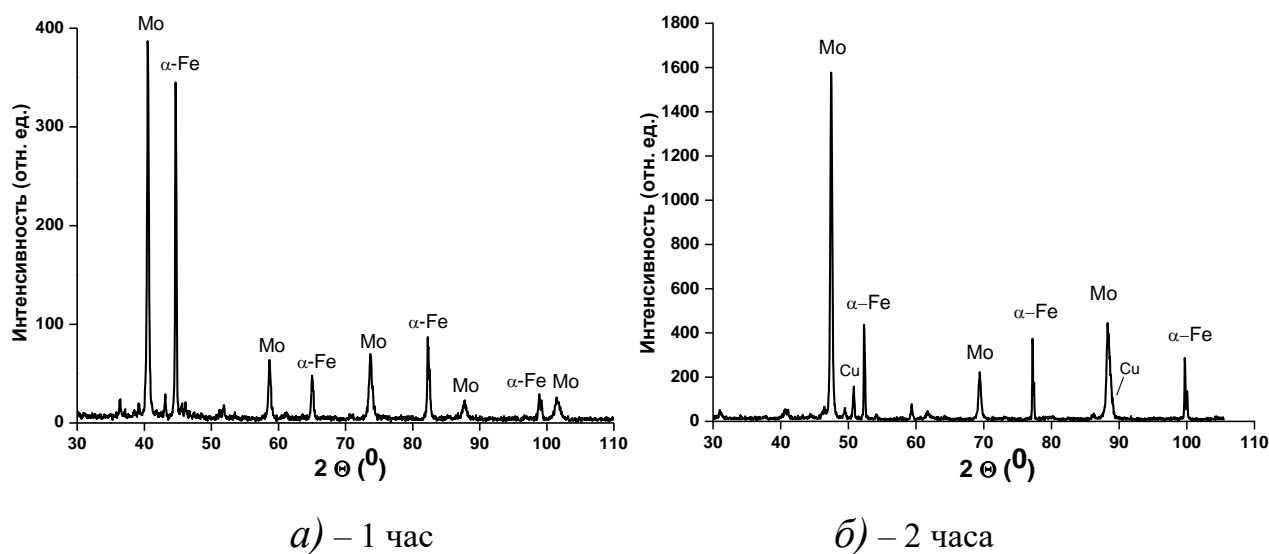


Рис.5.14 – Рентгеновские спектры (CuK α) покрытия Mo на стали 3 ($T_D = 900$ К).

Осаждение покрытий молибдена на сталь 12X18Н10Т

На рентгеновском спектре покрытия молибдена, полученного при 1000К в течение одного часа с использованием водорода в качестве восстановителя на стали 12X18Н10Т (рис. 5.15), были зарегистрированы линии молибдена, линии γ -Fe, характерные для аустенитных сталей, а также линии α -Fe, соответствующие ферритной фазе. Дополнительно наблюдались линии малой интенсивности, принадлежащие Fe_2O_3 . Присутствие оксида железа свидетельствует о незначительном окислении поверхности подложки до начала осаждения, поскольку образец был полностью покрыт молибденом, а оксиды молибдена не обнаружены.

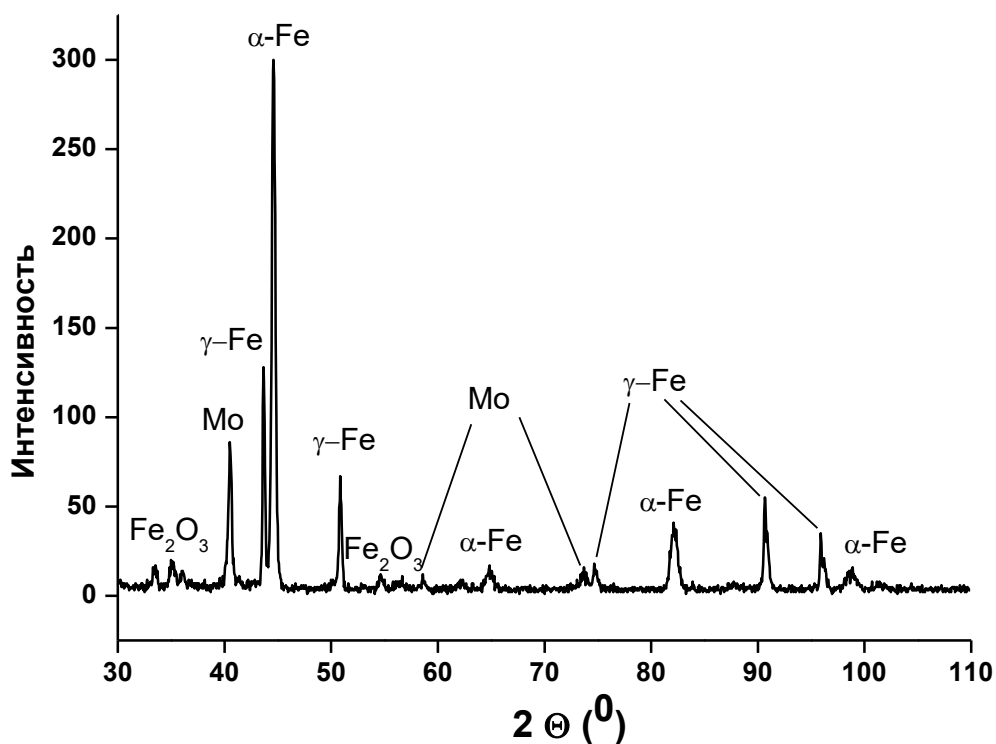


Рис.5.15 – Рентгеновский спектр (CuK α) покрытия молибдена на стали 12X18Н10Т ($T_D = 1000\text{K}$, 1 час, с водородом).

На электронно-микроскопическом изображении поверхности покрытия (рис. 5.16) видна «реплика» рельефа, сформировавшегося при механической обработке подложки в процессе подготовки к осаждению; покрытие не сглаживает исходный рельеф. При 1200-кратном увеличении поверхности покрытия вдоль рисок рельефа наблюдаются округлые кристаллиты, которые, предположительно, являются центрами зародышеобразования.

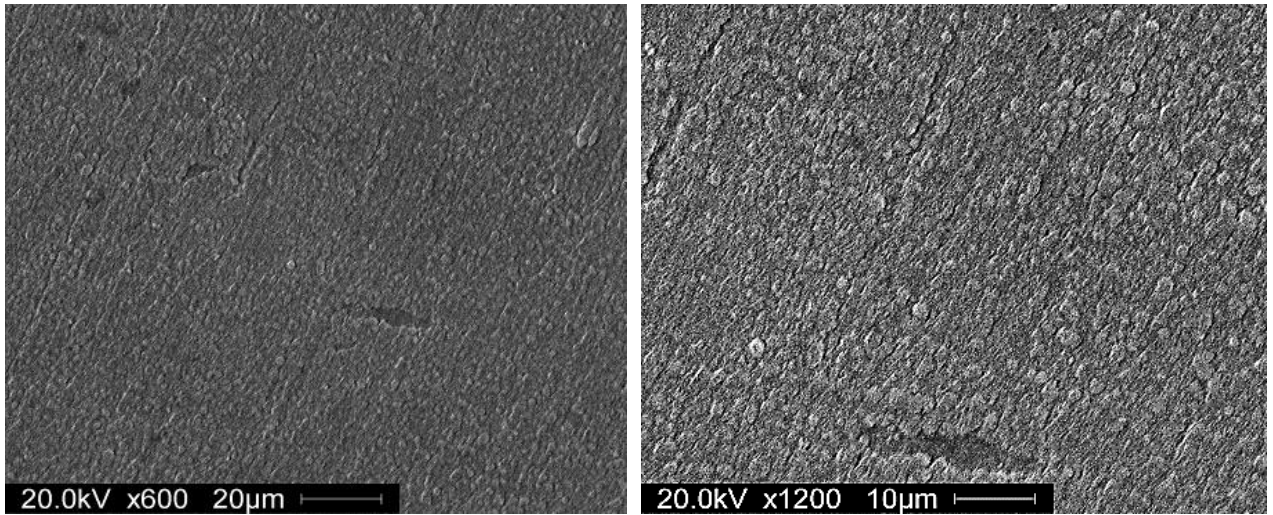


Рис. 5.16 – Электронно-микроскопическое изображение молибденового покрытия на стали 12Х18Н10Т ($T_D = 1000\text{K}$, 1 час, с водородом).

На спектре характеристического излучения, полученном со всей площади снимка при увеличении в 600 раз (рис. 5.17), зафиксированы линии элементов подложки. Интенсивности линий характеристического излучения элементов подложки не соответствуют содержанию этих элементов в стали 12Х18Н10Т. Относительно высокая интенсивность К-линии хрома свидетельствует о повышении содержания хрома на подложке вблизи поверхности по сравнению с объемом подложки.

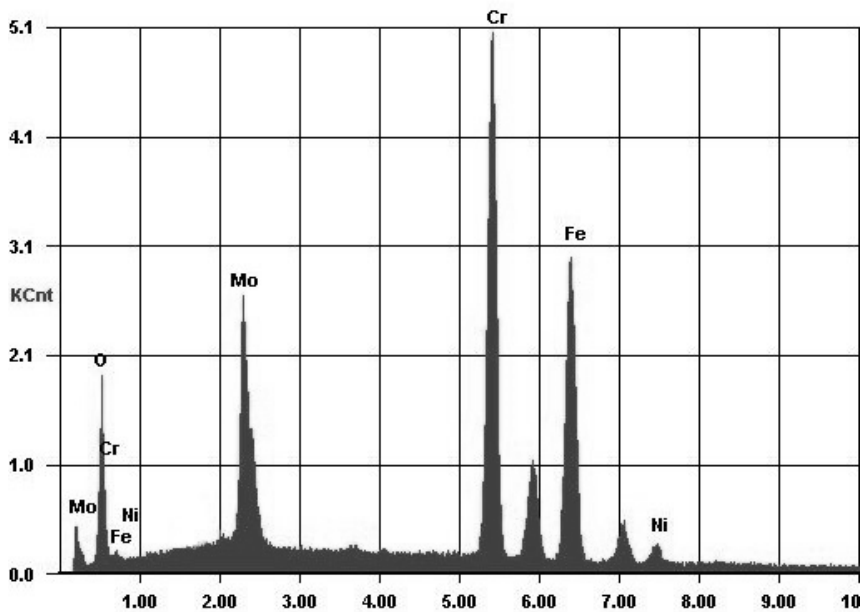


Рис. 5.17 – Спектры характеристического излучения для Мо-покрытия на подложке 12Х18Н10Т ($T_D = 1000\text{K}$, 1 час, с водородом).

На спектре наблюдается существенное уменьшение интенсивностей линий железа и никеля. В то же время, соотношение железа и никеля между собой остаётся неизменным. Поскольку хром является элементом, стабилизирующим ферритную решетку, его сегрегация на поверхности стали приводит к формированию и стабилизации ферритной структуры (α -Fe) в части приповерхностного объема. Однако при осаждении молибдена в аналогичных условиях ферритная составляющая в подложке наблюдалась не всегда.

В качестве примера на рисунке 5.18 представлена рентгенограмма образца, полученного при $T_D = 1000\text{K}$ в течение 1 часа осаждения с использованием кадмия в качестве восстановителя, на которой линии α -Fe отсутствуют.

Был проведен анализ причин образования α -Fe – ферритной составляющей в подложке. Было обнаружено, что сегрегация хрома, являющаяся причиной образования α -Fe, наблюдается только после 1 - 2-х часов нагрева образцов при температурах осаждения покрытий и не исчезает после охлаждения образцов. Поэтому для образцов, использовавшихся для нанесения покрытий повторно или многократно (как на рис. 5.15), сегрегация присутствовала и сопровождалась образованием α -Fe. Для образцов, использовавшихся впервые, сегрегация не наблюдалась (рис. 5.18).

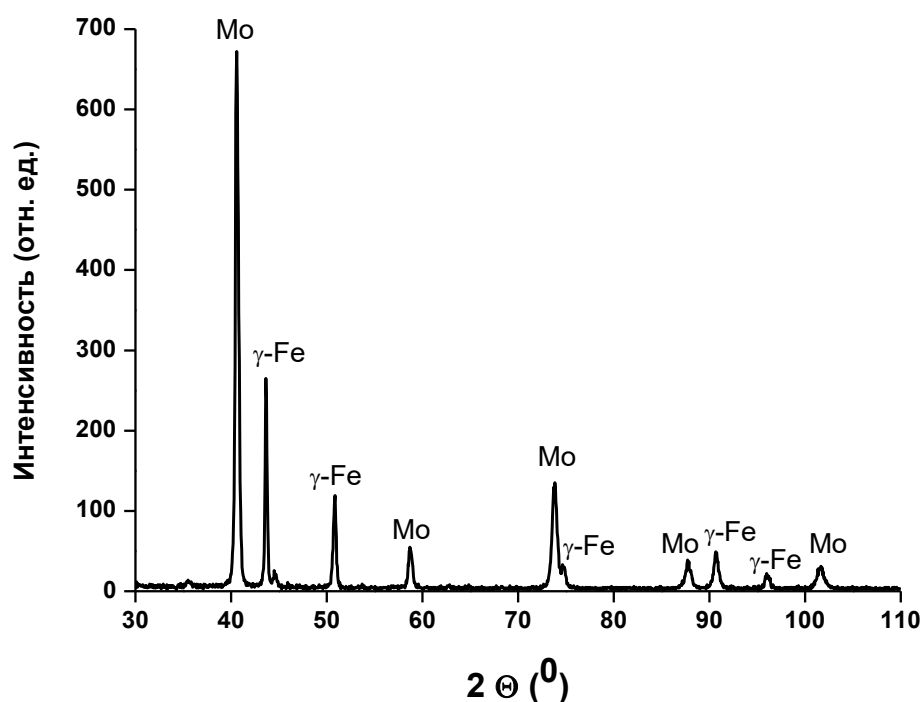


Рис.5.18 – Рентгеновский спектр ($\text{CuK}\alpha$) покрытия молибдена на 12X18H10T ($T_D = 1000\text{K}$, 1 час, с кадмием).

Скорость осаждения молибдена на сталь 12Х18Н10Т, оцененная по уравнению (5.1), выше, чем для осаждения молибдена на медь и сталь 3, и составляла: при 1000 К – ~0,7 мкм/ч, а при 923 К – 0,55 мкм/ч. Вероятной причиной повышенной скорости осаждения является высокая дефектность поверхности, обусловленная сложным составом стали 12Х18Н10Т, сегрегационными процессами и фазовыми превращениями. Поверхностные дефекты служат дополнительными центрами зародышеобразования, способствуя ускорению роста покрытия, особенно на начальной стадии.

Для покрытия, полученного при $T_D = 923$ К, в течение 1 часа с использованием кадмия, был выполнен послойный анализ элементного состава методом оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES). Концентрационные зависимости (рис. 5.19) подтвердили наличие сегрегации хрома в приповерхностных слоях стали 12Х18Н10Т толщиной 0,8 мкм. Поскольку образец использовался для трех осаждений и суммарно нагревался при 923–1000 К в течение 3 часов, полученные данные подтверждают вывод о температурно-активируемой сегрегации хрома, ранее сделанный на основе анализа спектров характеристического излучения (рис. 5.17).

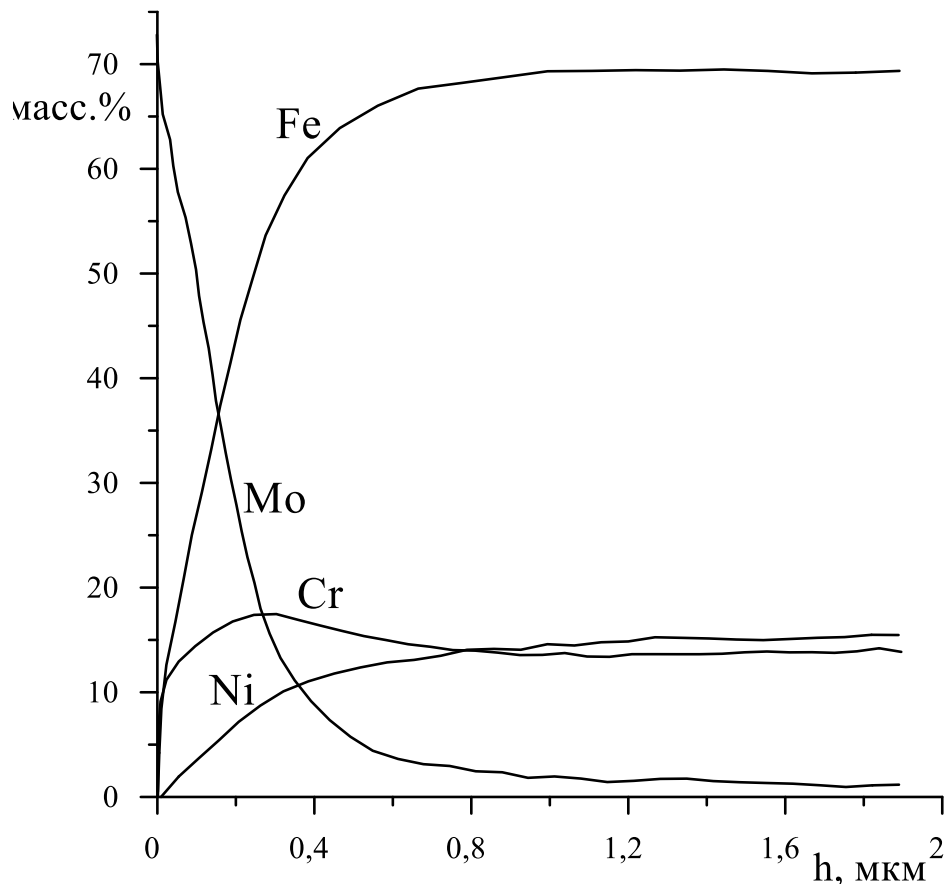


Рис. 5.19 – Концентрационный профиль распределения элементов в покрытии молибдена на стали 12Х18Н10Т ($T_D = 923$ К, 1 час, с кадмием).

Согласно схеме анализа (рис. 5.3) в покрытии практически отсутствует конденсационная часть, есть только область взаимной диффузии толщиной 5,5 мкм и область диффузии молибдена в подложку толщиной около 14 мкм. Отсутствие конденсационной составляющей объясняет, почему на поверхности покрытия (рис. 5.16) не наблюдаются характерные структуры роста.

Осаждение покрытий молибдена на сплав ЖС6У-ВИ

На рентгеновском спектре покрытия молибдена, полученного при 1023 К в течение одного часа с водородом на сплаве ЖС6У-ВИ, были зарегистрированы линии покрытия (молибден) и линии материала подложки – Ni_3Al (рис. 5.20). Наличие интенсивных пиков материала подложки свидетельствует о небольшой толщине сформированного покрытия, которая, согласно оценкам, составила $\sim 0,9$ мкм. Соответственно, скорость осаждения достигала $\sim 0,9$ мкм/ч.

Относительно высокая скорость роста, как и в случае со сталью 12Х18Н10Т, может быть объяснена повышенной плотностью центров зародышеобразования, обусловленной сложным многокомпонентным составом сплава.

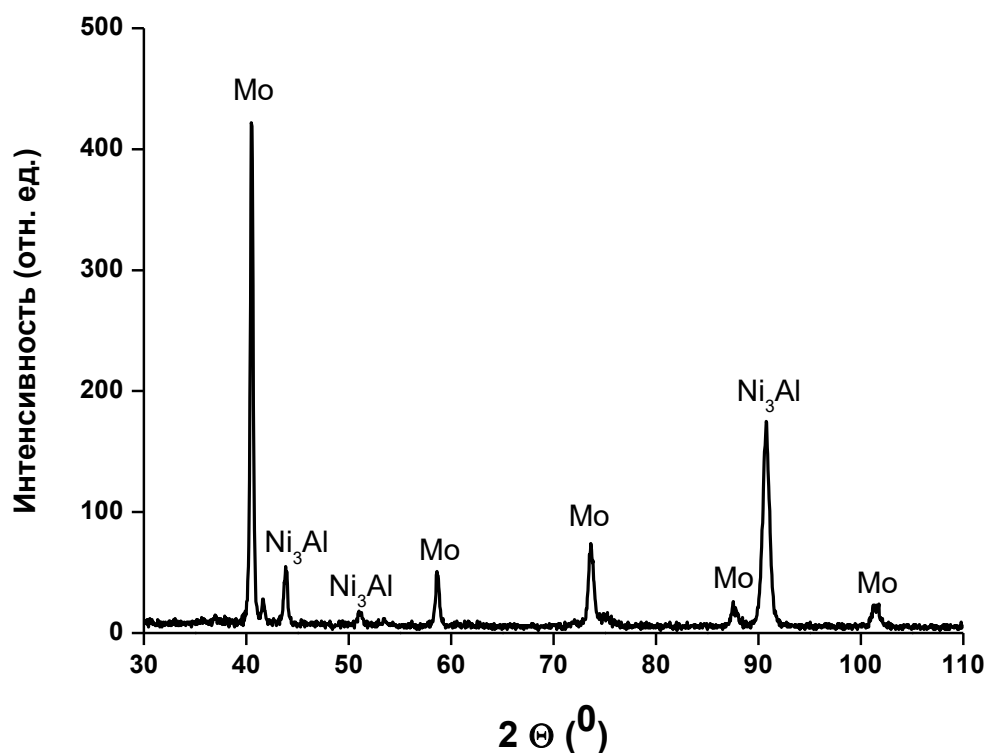
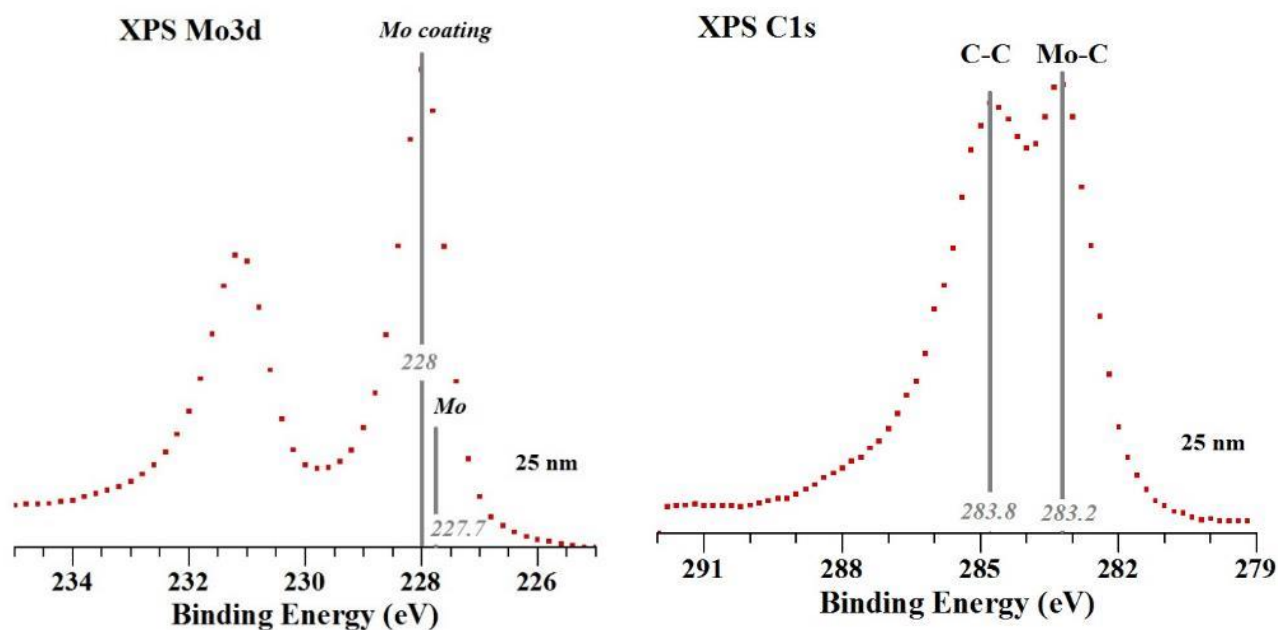


Рис. 5.20 – Рентгеновский спектр ($\text{CoK}\alpha$) покрытия молибдена на сплаве ЖС6У-ВИ (TD = 1023К, 1 час, с водородом).

При использовании кадмия в качестве восстановителя характеристики покрытий были аналогичны полученным с водородом. Толщина покрытий возрастала с увеличением температуры и/или продолжительности осаждения. По внешнему виду покрытия на сплаве ЖС6У-ВИ идентичны покрытиям на стали 12Х18Н10Т (рис. 5.16).

Поскольку сплав Inconel X750 по составу близок к ЖС6У-ВИ, закономерности осаждения молибденовых покрытий на этих материалах оказались практически идентичными. При температуре 1023 К и восстановлении хлорида молибдена водородом в течение двух часов были получены покрытия молибдена толщиной 1,8 мкм, что соответствует средней скорости осаждения 0,9 мкм/ч.

Покрытия молибдена на подложке ЖС6У-ВИ были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на двух глубинах: 5 и 25 нм. В РФЭС-спектре Mo3d (рис. 5.21, а) максимум пика Mo3d_{5/2} наблюдался при энергии связи 228 эВ, что на 0,3 эВ выше значения для химически несвязанного состояния атомов Мо (максимум спектра Mo3d_{5/2} соответствует энергии связи 227.7 эВ [484]). Сдвиг максимума спектра Mo3d_{5/2} на 0.3 эВ обусловлен присутствием Мо не только в металлическом состоянии, но и в виде соединений, предположительно карбидов, о чем свидетельствует наличие пика C1s при энергии связи 283,2 эВ (рис. 5.21, б).



а) спектр Mo3d

б) спектр C1s

Рис. 5.21 – РФЭС покрытия молибдена на глубине 25 нм на сплаве ЖС6У-ВИ (T_D = 1023 К, 1 час, с водородом).

Концентрации элементов, определенные по РФЭС-спектрам, представлены в таблице 5.4. Установлено, что содержание примесей углерода и кислорода снижается с глубиной: на глубине 25 нм концентрация углерода составляет 17 ат.%. Очевидно, что наличие кислорода и углерода в покрытии, в основном, связано с их адсорбцией. Вероятнее всего, при бомбардировке адсорбированных на поверхности кислорода и углерода они удаляются потоком ионов аргона.

После пересчета состава без учета примесей (табл. 5.4) получено, что на глубинах 5 и 25 нм содержание молибдена составляет 70–76 ат.%, а никеля – 24–30 ат.%. Это свидетельствует о значительной сегрегации никеля на поверхности сплава ЖС6У-ВИ и его диффузии из подложки в формируемое покрытие, аналогично тому, как на стали 12Х18Н10Т наблюдалась сегрегация хрома. Таким образом, молибденное покрытие на сплаве ЖС6У-ВИ, как и на стали 12Х18Н10Т, имеет значительную диффузионную часть и характеризуется хорошей адгезией к подложке.

Таблица 5.4 – Относительная концентрация элементов на глубине 5 и 25 нм покрытия Мо на подложке жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ.

h, nm	C, at. %	O, at. %	Mo, at. %	Ni, at. %
5	36	11	37	16
25	17	9	56	18
Пересчет концентраций без учёта углерода и кислорода				
5			70	30
25			76	24

Выводы

Экспериментально подтверждена адекватность термодинамических расчетов для системы «MoCl₅–Cd». Чистый молибден при атмосферном давлении осаждается в интервале температур от 823 до 1123К при соотношении Cl/Cd исключающем образование оксидов. Выбранные режимы подачи реагентов (хлорид молибдена: 1,5–4,2·10⁻³ моль/ч; кадмий или водород: 3–7·10⁻³ моль/ч) обеспечивают протекание реакции в области, свободной от оксидных фаз (MoO₂), что согласуется с расчетными данными по соотношению Cl/Cd.

Установлена зависимость кинетики роста от природы подложки. На стали 3 и меди скорость роста минимальна (0,1–0,2 мкм/ч) из-за низкой плотности центров зародышеобразования; на стали 12X18H10T и никелевых сплавах скорость достигает 0,9–1,0 мкм/ч благодаря высокой дефектности поверхности.

Методами GDOES и РФЭС обнаружена высокотемпературная диффузия компонентов подложки. На 12X18H10T сегрегация Cr (до 0,8 мкм) стабилизирует α -Fe на границе раздела. На ЖС6У-ВИ встречная диффузия Ni в покрытие (до 24–30 ат.%) формирует слой взаимодиффузии, обеспечивающий высокую адгезию покрытия.

РФЭС-анализ показал наличие в поверхностных слоях покрытий примесей углерода и кислорода (до 36 ат.% на глубине 5 нм), которые имеют адсорбционную природу и появляются при контакте с атмосферой после синтеза.

Выявлено влияние способа нагрева на скорость осаждения. При осаждении молибдена на медь в реакторе ЭУ-В с резистивным нагревом образцов (п. 5.2) скорость осаждения составляла 0,58 мкм/ч. В установке ЭУ-ЛП с индукционным нагревом скорость осаждения ниже – 0,2 мкм/ч. Предполагается, что более высокая скорость при резистивном нагреве связана с предварительным прогревом реакционной смеси и ее термической активацией в объеме до достижения поверхности подложки.

Установлено, что в формирующемся в процессе осаждения диффузионном слое (толщиной 0,9–1,5 мкм) эффективно сглаживается разница в коэффициентах термического расширения (КТР) между молибденовым покрытием ($5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и подложками используемых сталей и никелевых сплавов ($12\text{-}20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Согласно данным литературного обзора (п. 1.2.1), наличие такого диффузионного слоя повышает твердость и прочность поверхности и позволяет рекомендовать его в качестве промежуточного или барьерного слоя для последующего осаждения слоев с относительно низкими КТР (например, Ta, Re, TaC, HfC, HfB₂).

5.4. Осаждение покрытий тантала в установке ЭУ-ЛП

Методика осаждения [485]

Общая схема проведения экспериментов в реакторе ЭУ-ЛП была рассмотрена ранее в п. 4.7. Процесс осаждения покрытий осуществлялся в реакторе (рис. 4.12), фрагмент которого представлена на рисунке 5.11. Пары реагентов доставлялись в реакционную камеру установки потоками газов-носителей по отдельным каналам, смешивались вблизи образца и вступали в реакции, приводящие к осаждению покрытий. Насыщение газов-носителей парами реагентов проводилось в испарителях, показанных на рисунке 5.11. Из верхнего испарителя подавались пары бромид тантала при температурах выше 423 К, из нижнего испарителя подавались пары кадмия при температурах выше 723 К.

Нагрев реагентов и образцов осуществлялся резистивными спиральными нагревателями. Также для нагрева образцов использовался индукционный нагреватель ВЧ-20А от «Проминдуктор-ТМ». Потоки реагентов вокруг образца в реакционной камере ограничивались трубкой из кварца или из нержавеющей стали. При резистивном нагреве использовалась схема реактора с горячими стенками, при индукционном нагреве можно было использовать два режима – с горячими стенками (при использовании стальной трубки) и с холодными стенками (при использовании кварцевой трубки).

В качестве газа-носителя использовался гелий марки 6.0 с общим содержанием примесей не более 10^{-4} масс. % ($H_2 < 10^{-5}$, $N_2 < 2 \times 10^{-5}$, O_2 , Ar , CO_2 , $CO < 10^{-5}$, углеводороды $< 10^{-5}$, $Ne < 10^{-5}$, вода $< 3 \times 10^{-5}$ масс. %). Галогениды тантала содержали не более 0,1% примесей ниобия. Кадмий содержал не более 0,06 масс. % примесей Fe $< 0,004\%$, Cu $< 0,015\%$, Pb $< 0,03\%$, Zn $< 0,005$ масс. %.

Для осаждения покрытий использовались плоские образцы $\varnothing 12 \times 5$ мм или $10 \times 10 \times 1$ мм. Материалы подложек: медь, вольфрам, молибден (содержание основных металлов не менее 99,99 масс. %), графит МПГ (Al, Fe - 10^{-3} ; Cu, В, Mg - 10^{-4} ; Mn - 10^{-5} масс. %) и терморасширенный графит ТРГ (С ~ 99 масс. %), стали 3 (С - 0,2, Si, Mn, Ni, Cu, Cr - 0,65 масс.%), сталь 12Х18Н10Т (Fe67Cr18Ni11Mn2Ti0,8Si0,8Cu0,23C0,12S0,02

P0,03 масс. %), сплава ЖС6У-ВИ (Ni59Cr11Co9W9Al6Ti2Mo2Nb1 масс. %). Поверхность образцов полировалась до шероховатости Ra ~ 1,6.

Температуры и соотношения реагентов задавались на основании термодинамических расчётов системы TaBr₅-Cd, выполненных ранее в п.3.3 (гл.3). Согласно расчетам, осаждение однофазного танталового покрытия возможно в широком интервале соотношений реагентов (рис. 3.7, б) и зависит от температуры. При содержании кадмия близком к стехиометрическому (Br/Cd от 2/1 до 10/1) осаждение чистого тантала возможно при температурах не ниже 750 К. При соотношении Br/Cd от 1/1.3 до 1/10 чистый тантал может быть осажден только при температурах 970 К и выше. Ниже указанных температур возможно соосаждение примесей Ta₂O₅, Cd и CdBr₂. В соответствии с этим соотношения реагентов подбирались таким образом, чтобы в условиях осаждения исключалось образование примесных фаз.

В реакционной зоне поддерживался определенный концентрационный поток реагентов C_i (моль/ч), который регулировался скоростью потоков газов-носителей и давлением насыщенных паров каждого реагента в соответствии с уравнениями (4.1) и (4.2) (п. 4.7). Давление насыщенных паров галогенидов тантала и кадмия задавались температурой испарения в соответствии с зависимостью $p_i = f(T)$, приведенной в п.1.5.4 главы 1.

Основные условия осаждения покрытий тантала на разные виды подложек и некоторые результаты измерения толщины покрытий представлены в таблице 5.5 [470]. Образцы в таблице имеют условную нумерацию, соответствующую экспериментам определенной серии, и характеризуются наиболее качественными покрытиями.

Таблица 5.5 – Условия осаждения покрытий тантала на подложки: 1) Cu, 2) W, 3) Mo, 4) графит и ТРГ, 5) сталь3, 6) сплав ЖС6У-ВИ, 7) сталь 12Х18Н10Т.

Расход реагентов C_h – TaBr₅ или TaCl₅ (L), C_{Cd} – кадмия.

№ обр.	$C_h \times 10^{-3}$, моль/ч	$C_{Cd} \times 10^{-3}$, моль/ч	T_D , К	t, час	h ₂ , мкм	v ₂ , мкм/ч	h ₃ - h ₁ , мкм	D $\times 10^{-10}$, см ² /с
Осаждение на медь, индуктивный нагрев								
11	1	2.4	923	2	14	7	13	
36/5.21	1	2.4	1073	2	32	16	23	1,6
47	3.2 L	8.0	1023	2	4	4	12	

№ обр.	$C_h \times 10^{-3}$, моль/ч	$C_{Cd} \times 10^{-3}$, моль/ч	T_D , К	t, час	h2, мкм	v2, мкм/ч	h3- h1, мкм	$D \times 10^{-10}$, см ² /с
Осаждение на вольфрам, резистивный нагрев, 10x10x1 мм								
76	1.8	2.5	945	2	13	6,5	20	
98/5.22	1.0	2.8	950	4	28	7	26	0,4
Осаждение на вольфрам, индуктивный нагрев (трубка из стали–с)								
29A/5.23a	2.1	3.8	983	1,5	3	2	2,5	0,1
25A / 5.236	2.1	3.8	993	1,5	1,5	1	2,1	0,1
53A	1	2.5	973	2	4,2	2,2	7	
30A/5.24	2.1	3.8	1000	2	10	5	7	0,7
69A/5.26	1	2.5	1023	2	13	6,5	11	2,8
55A	1	2.5	1150	2	6	3	7	
51A	1	2.5	1073	2	7	3,5	8	
52A	1	2.5	1123	2	7,5	3,7	10	
68A/5.25	1	2.5	1173	2	5	2,5	15	2,8
67A	1	2.5	900	2	2	1	6	
Осаждение на молибден, резистивный нагрев, Ø12x5 мм								
53	1.3	3.1	973	1				
71/5.27	1	2.5	945	2	18	9	8	1
87	1	3	945	2	32	16	12	
91	1.0	2.8	945	4	15	4	10	
100/5.28	1.0	2.8	945	4	22	5.5	12	0,5
Осаждение на графит, индуктивный нагрев								
125A / 5.29a	3.2 L	8.0	1073	2	5	2,5	10	0,6
116A / 5.296	3.2 L	8.0	1173	2	15	7,5	12	1
Осаждение на ТРГ, индуктивный нагрев								
123A	3.2 L	8.0	1123	2				
124A	3.2 L	8.0	1173	2				
86A	1.8	4.5	1050	2				
90A/5.30	1	2.4	1173	2				

№ обр.	$C_h \times 10^{-3}$, моль/ч	$C_{cd} \times 10^{-3}$, моль/ч	T_D , К	t, час	h2, мкм	v2, мкм/ч	h3- h1, мкм	$D \times 10^{-10}$, см ² /с
Осаждение на сталь 3, резистивный нагрев, Ø12x5 мм								
24	1.5	3.7	945	2	10	5	8	
88 / 5.31	1.7	2.8	945	2	24	12	18	1,6
99 / 5.32	1.0	2.8	950	4	40	10	35	5,6
Осаждение на сталь 3, индуктивный нагрев, Ø12x5 мм								
64A	1	2.5	973	2	2	1	5	
46A/5.33	1	2.5	973	2	3,5	1,7	5	0,1
50A/144	1	2.5	1000	2	6	3	10	
50A	1	2.5	1050	2	9	4,5	10	
zh116	1	2.5	1173	2	12	6	12	
115A	3.2 L	8.0	1073	60	10	5	11	
Осаждение на сплав ЖС6У-ВИ, резистивный нагрев, Ø12x4 мм								
77/5.34	1.8	2.5	945	2	8	4	8	0,7
78	1.8	2.5	945	2	8	4	8	
48	4.3	3.1	950	1				
60	2.5	4.6	950	1				
16	1.3	1.6	1000	1			3.9	
22	2.5	3.1	1000	1			4.1	
23	2.5	3.1	1000	1			4.1	
27	2.5	3.1	1000	1			4.1	
29	2.5	3.1	1000	1			4.1	
Осаждение 12X18H10T, резистивный нагрев								
150/5.36a	1.25	3.8	923	0,5	4	8	8	
145	1.25	3.8	923	1	7	7	12	
148/5.35	1.25	3.8	923	1	13	13	15	3,3
60			923	2				
70	1.0	2.5	945	2	22	11	22	
89	1.7	2.8	945	2	30	15	40	
61	1.0	2.5	950	4	23	5.8	20	

№ обр.	$C_h \times 10^{-3}$, моль/ч	$C_{Cd} \times 10^{-3}$, моль/ч	T_D , К	t, час	h_2 , мкм	v_2 , мкм/ч	h_3 - h_1 , мкм	$D \times 10^{-10}$, см ² /с
143/5.366	1.25	3.8	973	0,5	7	14	7	
144/5.36в	1.25	3.8	973	1	14	14	16	
6	2.5	1.6	1000	1,5/1	15	15	11	
5	2.5	0.8	1000	1,5	36	24	25	
Осаждение 12Х18Н10Т, индуктивный нагрев (трубка из стали – с)								
3А	1.25	3.1	973	0,67	2	3	4	
1А/5.37	1.25	3.1	973	1	2.5	2.5	4	0,9
3А	1.25	3.1	1000	0,67	2.5	3.5	4	
21А	3.38	7.6	1000	1	3	3	6	
24А	2.5	3.8	1000	3	5	2.5	7	
24А	-		1273	0,5				
26А	2.5	3.8	1000	1				
26А	2.5	3.8	1010	1,5	3	2	7	
27А/ 5.39	2.5	3.8	1000	2	9	4.5	12	1,6
114А/444	-		1073	1	6	6	9	
114А/4	-		1073	2	9	4.5	12	
84А/5.38	1.8	4.5	1073	2				1,6

Осаждение покрытий тантала на медь

Осаждение тантала на медь проводилось из смеси $TaBr_5 - Cd$ или $TaCl_5 - Cd$. Образцы размещались в кварцевой трубке и нагревались индуктором до температур 923 - 1073 К в течение 2-х часов (табл. 5.5). Пары галогенидов подавались в реакционную зону со скоростью $(0,3 \div 1) \times 10^{-3}$ моль/ч, а пары кадмия со скоростью $(2,4 \div 8) \times 10^{-3}$ моль/ч, при этом соотношение Cd/Галоген было близко к 1/2.

При использовании смеси $TaBr_5 - Cd$ в интервале температур 923 - 940 К осаждались покрытия β -Та со скоростью $v_2 \sim 7$ мкм/ч [486]. В диапазоне 940 - 1023 К покрытия содержали β - и α -Та, а при температурах выше 1023 К осаждались покрытия α -Та (со скоростью $v_2 \sim 16$ мкм/ч при 1073К, рис. 5.22, а).

При температуре 1073 К и продолжительности осаждения 2 часа были получены слои тантала толщиной $h_2 \sim 32$ мкм с диффузной областью $h_3-h_1 \sim 23$ мкм (рис. 5.22, б). Верхний слой покрытий состоял из продолговатых кристаллитов длиной не более 1 мкм и диаметром 0,5 мкм, ориентированных преимущественно перпендикулярно поверхности покрытия (рис. 5.22, в). Размеры кристаллитов были значительно меньше толщины покрытия, что указывает на повторное зародышеобразование на растущей поверхности покрытий [67].

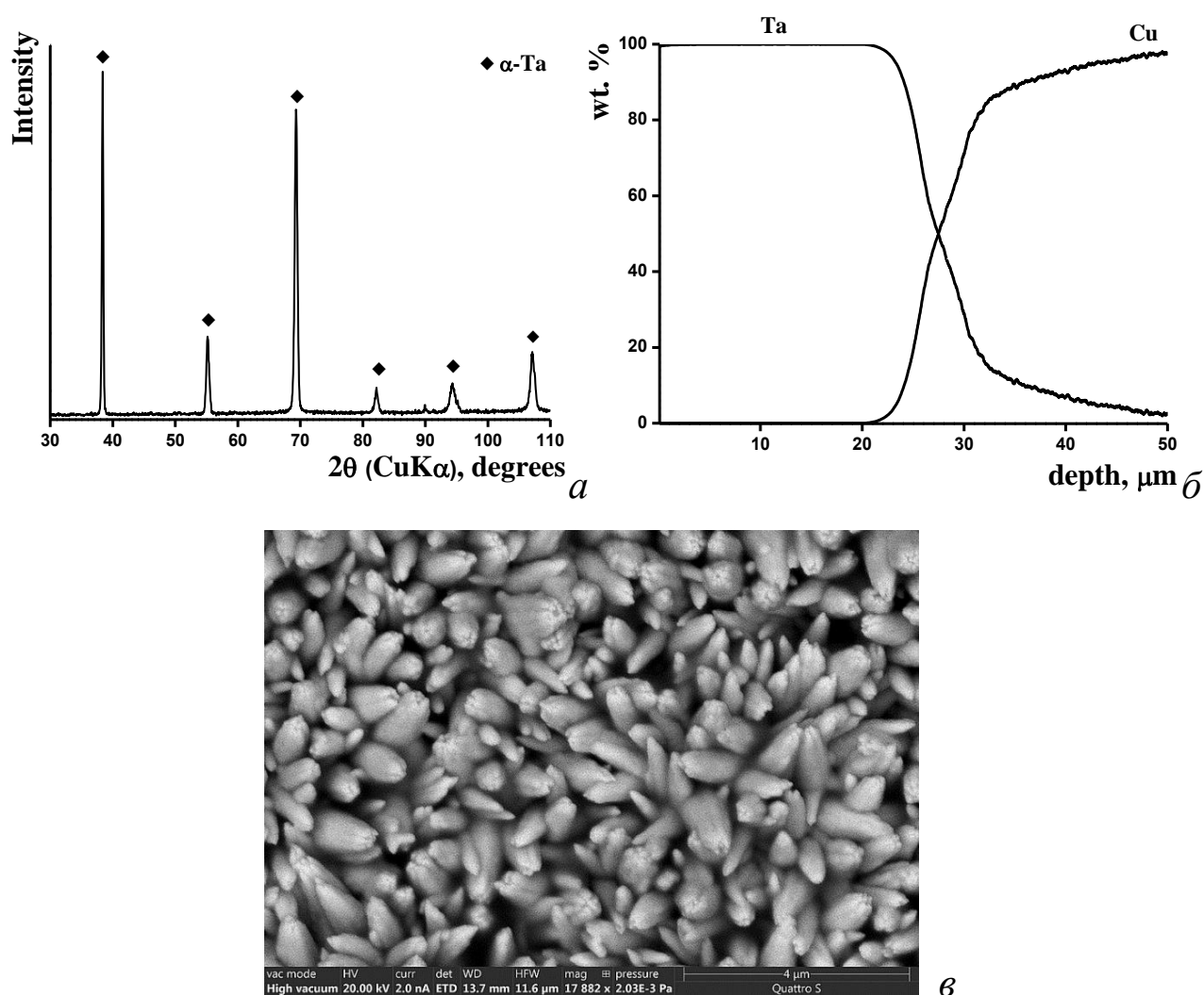


Рис. 5.22 – Покрытие тантала на меди, полученное при $T = 1073\text{K}$ за $t = 2$ часа:

а) РФА, б) GDA, в) SEM.

При использовании смеси $\text{TaCl}_5 - \text{Cd}$ осаждение проводилось при температурах выше 1023 К для предотвращения возможного соосаждения хлоридов [446]. Покрытия

содержали только α -Ta и осаждались со скоростью $v_2 \sim 4$ мкм/ч (при 1073К), что в четыре раза ниже, чем при использовании смеси реагентов на основе TaBr₅.

Медные трубки индуктора с толщиной стенки 1 мм, которые находились в парах TaCl₅ при осаждении покрытий внутри реактора, подвергались сквозной коррозии и разрушению в течение 50 часов. То есть, соединения хлора значительно быстрее разрушали материалы в реакторе, чем соединения брома [470].

Осаждение покрытий тантала на вольфрам

Осаждение танталовых покрытий на вольфрам проводилось из смеси TaBr₅- Cd при температурах 923 - 1173 К и продолжительности 0,5 - 4 часов (табл. 5.5) [301]. Пары TaBr₅ подавались в реакционную зону со скоростью $(1 \div 2) \times 10^{-3}$ моль/ч, а кадмия со скоростью $(2.4 \div 8) \times 10^{-3}$ моль/ч, при этом соотношение Cd/Br, как правило, поддерживалось близким к 1/2.

Использовались три варианта нагрева образцов: а) резистивный нагрев проволочным нагревателем, б) индукционный нагрев через кварцевую трубку, в) индукционный нагрев через стальную трубку (за счет теплопередачи от стальной трубы).

При резистивном нагреве образцов в области температур 943 - 983 К осаждался β -Ta со скоростью $v_2 \sim 6,5-7$ мкм/ч (рис. 5.23, а). При увеличении продолжительности осаждения до 4 часов толщина покрытий из β -Ta достигала $h_2 \sim 28$ мкм (диффузионная зона $h_3-h_1 \sim 16$ мкм, рис. 5.23, б). В покрытии формировалась столбчатая структура с V-образным срастанием кристаллитов. Поперечный размер кристаллитов на поверхности достигал ~ 2 мкм (рис. 5.23, в). Согласно классификации температурных структурных зон (п. 1.3.1, гл. 1), такая структура соответствует зоне Т, для которой характерно формирование V-образных кристаллитов в соответствии со схемой на рис. 1.8, б. При более высоких температурах осаждения 1000 - 1073 К в течение 60 минут формировались покрытия, содержащие смесь фаз β - и α -Ta.

При индукционном нагреве образцов в кварцевой трубке в интервале температур 943–993 К также наблюдалось осаждение β -Ta. Однако скорость роста была существенно ниже, чем при резистивном нагреве. Например, при температуре 983 К и продолжительности осаждения 1,5 часа скорость осаждения составляла $v_2 \sim 2$ мкм/ч, толщина покрытия $h_2 \sim 3$ мкм, а диффузионная зона $h_3-h_1 \sim 2,5$ мкм (рис. 5.24, а и в-1).

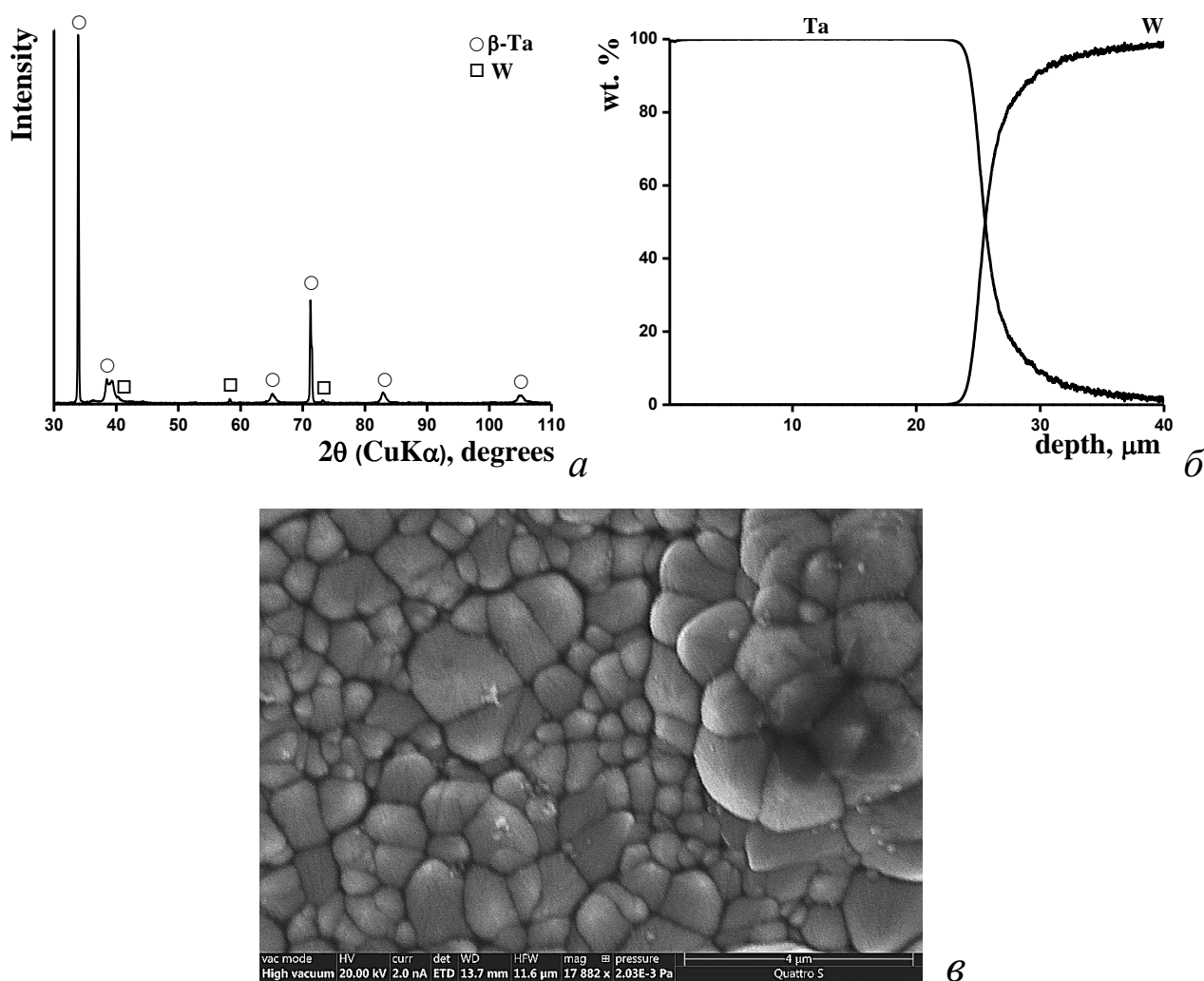


Рис. 5.23 – Покрытие тантала на вольфраме, полученные при резистивном нагреве до $T = 945$ К за $t = 4$ часа: а) РФА и б) GDA, в) SEM.

При индукционном нагреве образцов в стальной трубке в интервале температур 943–993 К также наблюдалось осаждение β -Ta. Однако скорости роста были ниже, чем в кварцевой трубке: при $T = 993$ К и продолжительности осаждения 1,5 часа $v_2 \sim 1$ мкм/ч, а толщина покрытия $h_2 \sim 1,5$ мкм, диффузионная зона $h_3 - h_1 \sim 2,1$ мкм (рис. 5.24, б и в-2). В покрытии из β -Ta было обнаружено соосаждение примесей железа в виде интерметаллидов Fe_2Ta (фаз Лавеса), что предсказывалось расчётами (Глава 2, п. 3.3) и подтверждено экспериментально [301]. Было показано, что взаимодействие стальной трубки с конвекционными потоками паров TaBr_5 приводит к образованию в реакционной смеси бромидов железа и к их последующему разложению на вольфрамовом образце.

Следует заметить, что фазы Лавеса Fe_2Ta и Ni_3Ta могут образовываться в сплавах на основе W-Fe наноразмерные структуры, которые улучшают однородность микроструктуры и увеличивают предел прочности сплавов примерно на 130 % [487].

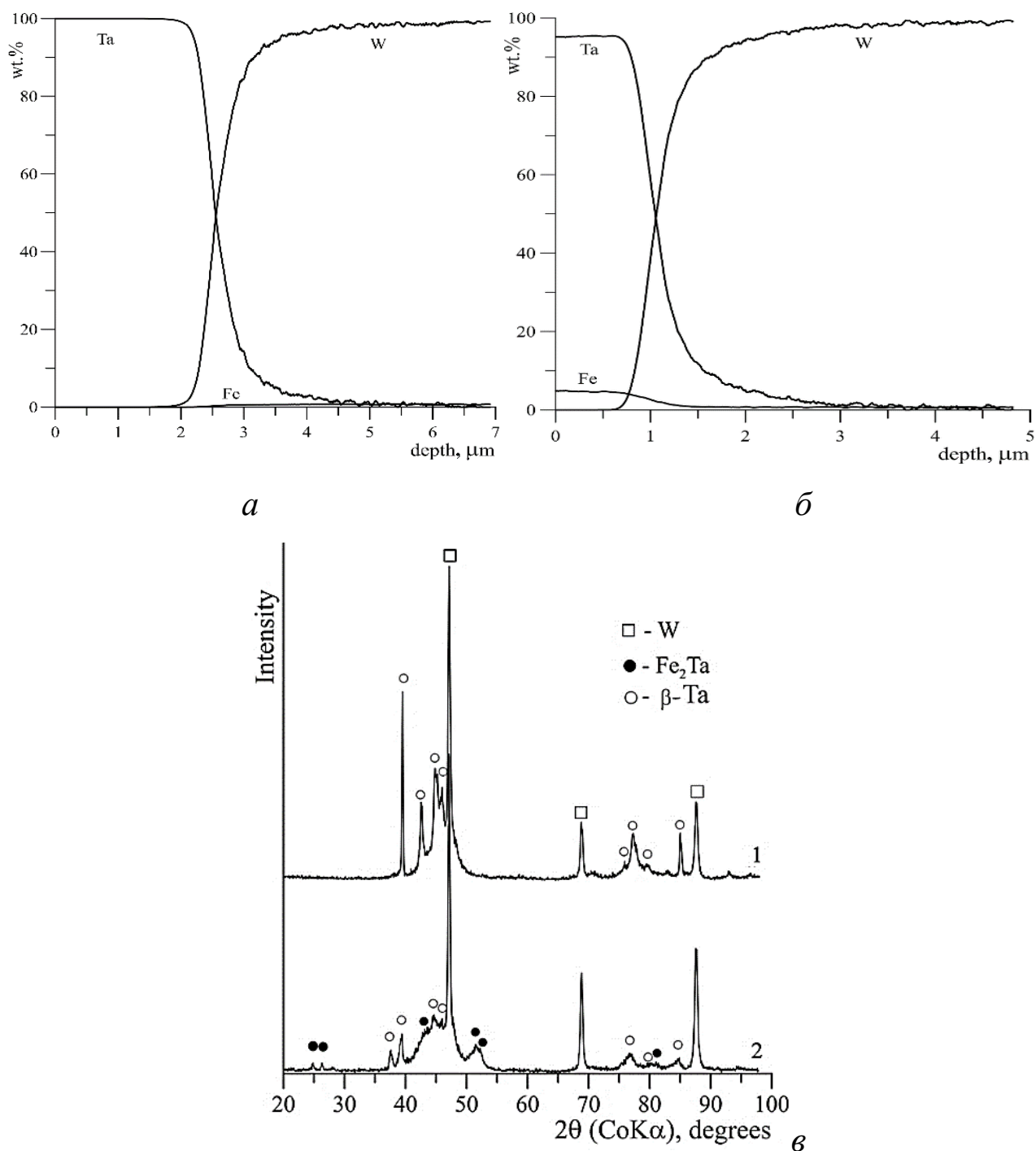


Рис. 5.24 – Танталовые покрытия на вольфраме, полученные при индукционном нагреве в течение $t = 1,5$ часа в кварцевой трубке ($T = 983\text{ K}$): а) GDA и в) РФА (1) и в стальной трубке ($T = 993\text{ K}$): б) GDA и в) РФА (2).

Увеличение продолжительности осаждения в кварцевой трубке до 2 часов при температурах 973 – 1000 К приводило к образованию смеси фаз β - и α -Ta (рис. 5.25, а). При этом наблюдалось увеличение скорости осаждения до $v_2 \sim 5$ мкм/ч, толщина покрытия достигала $h_2 \sim 10$ мкм, а толщина диффузной области $h_3 - h_1 \sim 7$ мкм (рис. 5.25, б). Покрытия состояли из кристаллитов V-образной столбчатой формы (рис. 5.25, в), размер которых на поверхности был несколько больше (до 3 мкм в диаметре), чем в покрытиях чистого β -Ta (рис. 5.23, в). Несмотря на двухфазный состав, кристаллиты были однородны, хотя и имели слабо выраженные ребра по нормали к поверхности.

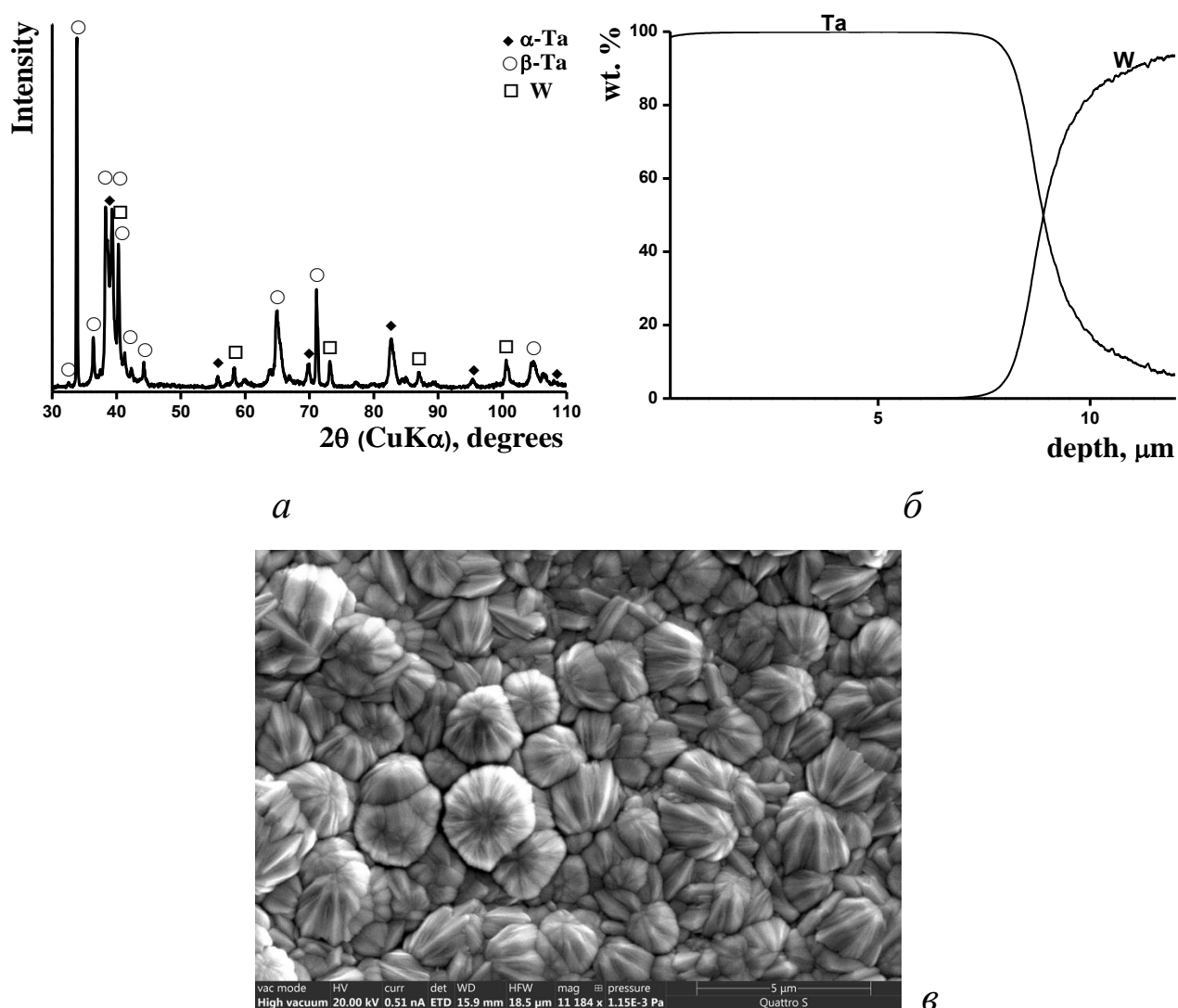
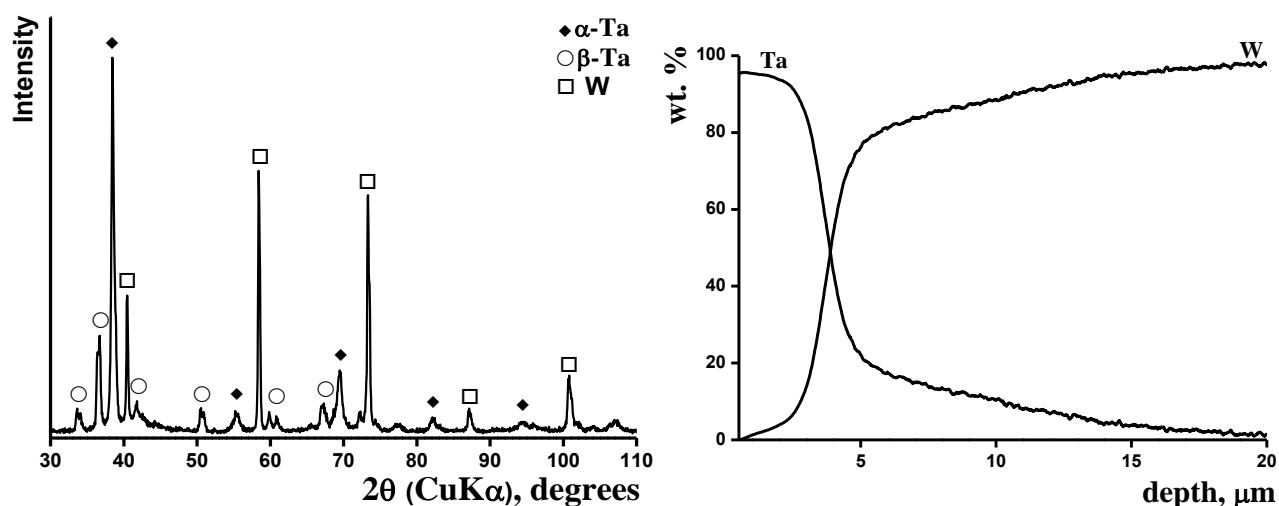


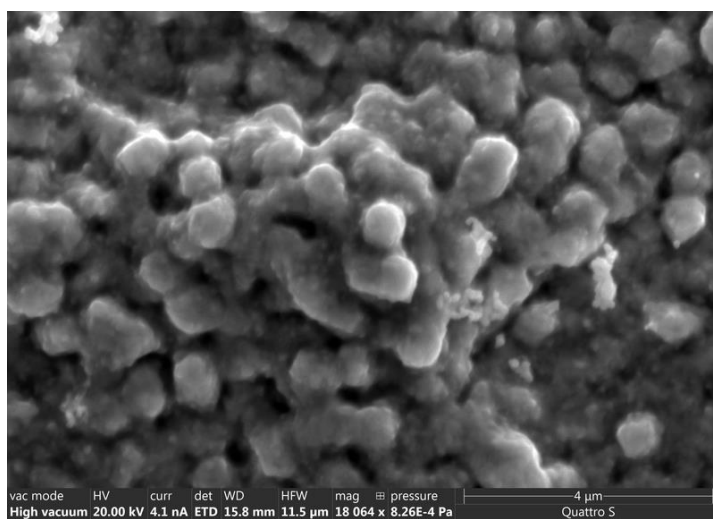
Рис. 5.25 – Танталовое покрытие на вольфраме, полученное при индукционном нагреве до $T = 1000$ К за $t = 2$ часа в кварцевой трубке: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

При более высоких температурах 1050 – 1173 К были получены покрытия α -Ta, содержащие менее 3 ат.% примеси β -Ta (рис. 5.26, а). Скорость роста покрытий составляла $v_2 \sim 3$ -4 мкм/ч. При продолжительности осаждения 2 часа толщина покрытий достигала $h_1 \sim 6$ -8 мкм, а диффузных слоёв h_3 - $h_1 \sim 8$ мкм. С дальнейшим повышением температуры скорость роста и толщина покрытий снижались, а толщина диффузионного слоя возрастала. Так, при 1173 К скорость роста составила $v_2 \sim 2,5$ мкм/ч и за 2 часа толщина покрытия достигала $h_2 \sim 5$ мкм, а диффузионного слоя h_3 - $h_1 \sim 15$ мкм (рис. 5.25, б). Поверхность кристаллизации состояла из сети кристаллитов, диаметр которых не превышал 0,8 мкм (рис. 5.25, в).



а

б



в

Рис. 5.26 – Танталовое покрытие на вольфраме, полученное при индукционном нагреве до $T = 1173$ К за $t = 2$ часа в кварцевой трубке: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

Для стабилизации α -Ta при более низких температурах в реакционную смесь добавляли углеродсодержащую примесь ($\sim 0,01$ ат.% по углероду, в виде CCl_4) в соответствии с рекомендациями [218], согласно которым связывание кислорода примесями способствует стабилизации α -фазы. Это позволило снизить температуру осаждения покрытия α -Ta до 1023К при сохранении относительно высокой скорости осаждения $v_2 = 6,5$ мкм/ч (рис. 5.27, а, б). За 2 часа осаждения толщина покрытия составила $h_2 = 13$ мкм, а толщина диффузной зоны $h_3-h_1 \sim 11$ мкм. Поверхность кристаллизации содержала кристаллиты меньших размеров (не более 0,5 мкм, рис. 5.27, в), по сравнению с покрытиями, полученными при более высоких температурах (рис. 5.26, в). Углеродсодержащая примесь добавлялась в реагенты и при более высоких температурах, что приводило к образованию α -Ta с примесью Ta_2C без β -Ta.

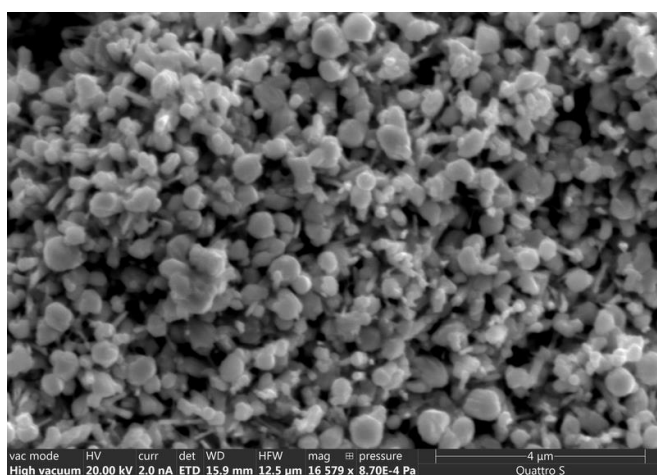
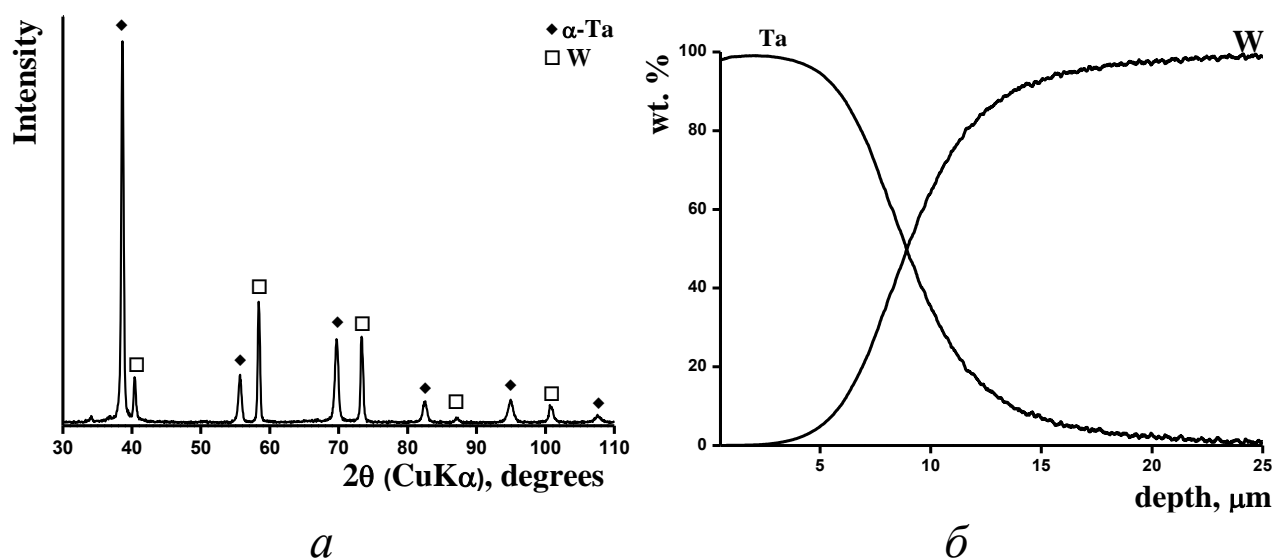


Рис. 5.27 – Танталовое покрытие на вольфраме, полученное при индукционном нагреве до $T = 1023$ К за $t = 2$ часа в кварцевой трубке: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

Осаждение покрытий тантала на молибден

Осаждение тантала на молибденовые подложки проводилось из смеси $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ при продолжительности осаждения от 1 до 4 часов (табл. 5.5). Образцы нагревались резистивным нагревателем до температур 943–973 К. Пентабромид тантала подавался в реакционную зону со скоростью $\sim 1 \times 10^{-3}$ моль/ч, а кадмий со скоростью $\sim 3 \times 10^{-3}$ моль/ч, что соответствовало соотношению $\text{Cd}/\text{Br} \sim 3/5$.

При осаждении покрытий наблюдался инкубационный период $\sim 0,5$ часа, в течение которого скорость v_2 составляла менее 1 мкм/ч. С увеличением продолжительности осаждения скорость возрастала до 7 - 16 мкм/ч, а после достижения толщины покрытия $h_2 \sim 20 - 25$ мкм скорость снижалась до 4 - 6 мкм/ч. При продолжительности осаждения ~ 2 часа покрытия состояли из β -Ta, имели толщину $h_2 \sim 18$ мкм и диффузную область $h_3 - h_1 \sim 8$ мкм (рис. 5.28, а, б).

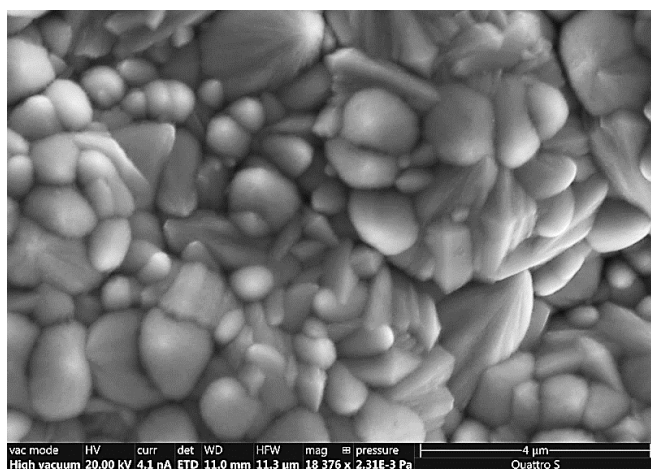
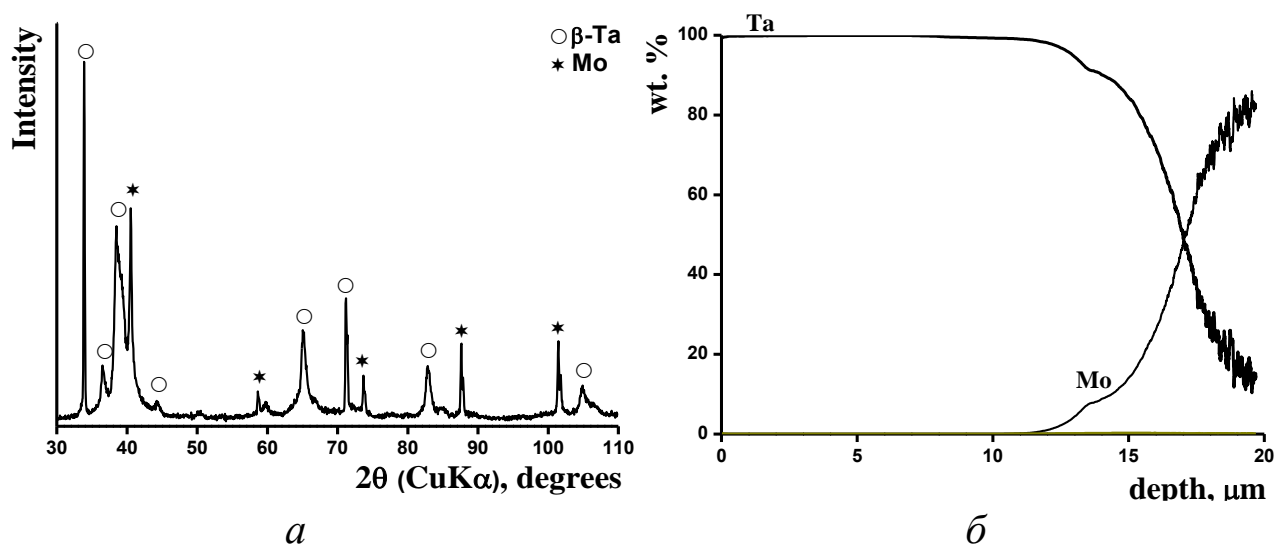


Рис. 5.28 – Танталовое покрытие на молибдене, полученное при $T = 945$ К за $t = 2$ часа: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

На поверхности кристаллизации формировалась столбчатая структура с V-образным срастанием кристаллитов, которые достигали ~ 2 мкм в диаметре (рис. 5.28, в). Кристаллиты были менее однородны по размерам и направлениям роста по сравнению с кристаллитами в аналогичном покрытии на вольфраме (рис. 5.23, в).

При увеличении продолжительности осаждения более 2 часов в покрытии появлялась фаза α -Ta, предположительно на поверхности β -Ta (рис. 5.29, а).

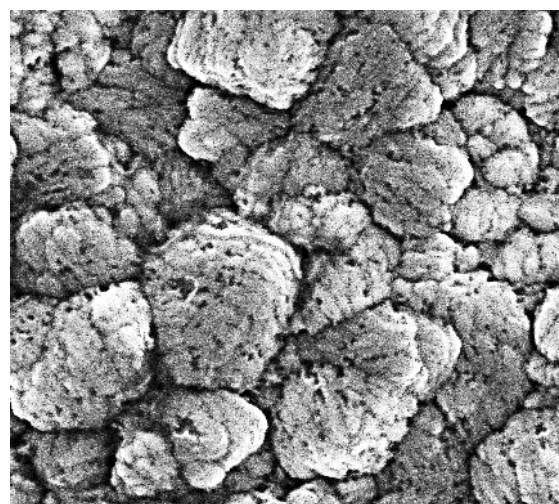
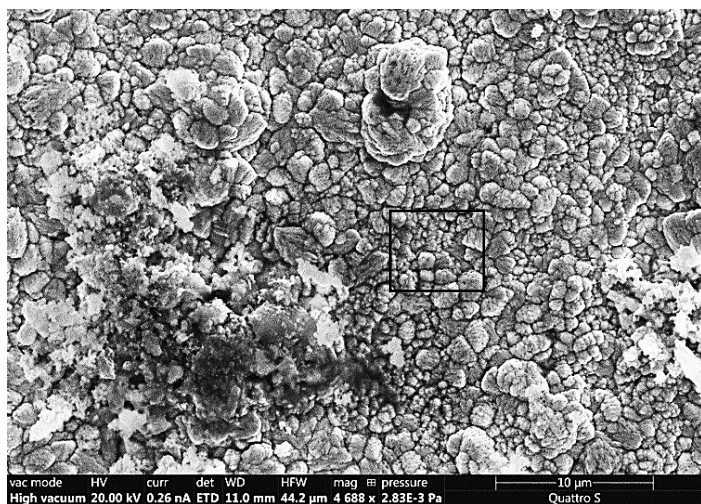
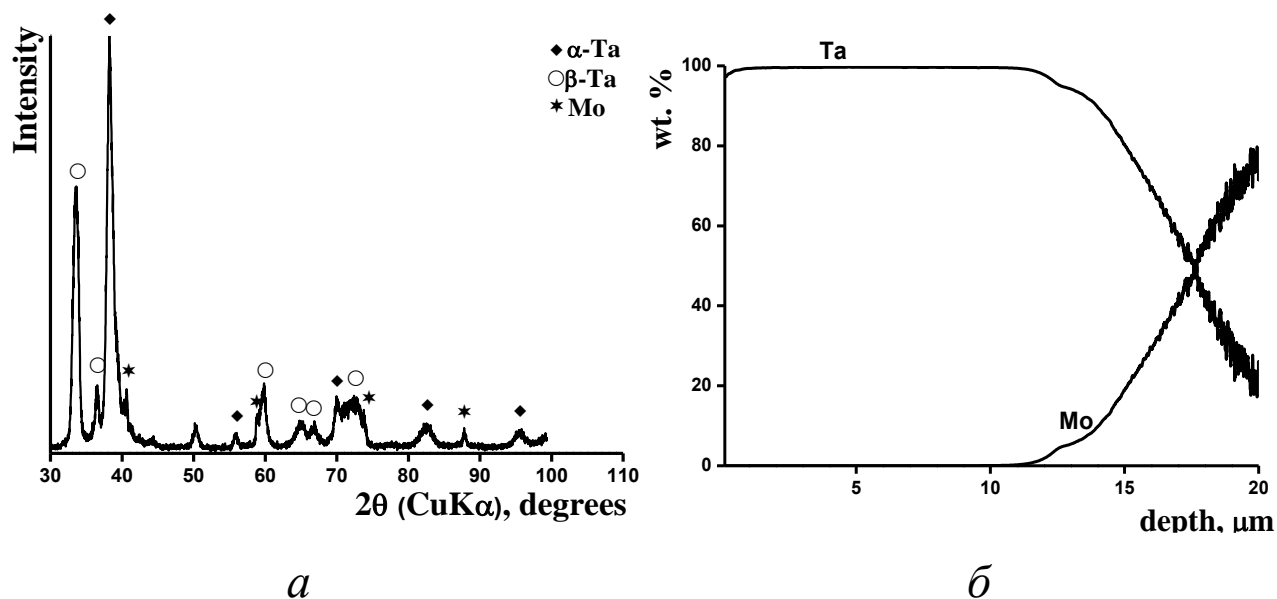


Рис. 5.29 – Танталовое покрытие на молибдене, полученное при $T = 945$ К за $t = 4$ часа: а) РФА, б) GDA, в) SEM, г) область SEM.

Соотношение интенсивности линий (002) и (212) для β -Ta было близко к ~ 6 , тогда как для эталонных образцов это соотношение равно $\sim 0,5$, что указывает на формирование текстуры в покрытии. Диффузионная зона Ta–Mo не превышала 12 мкм (при 4 часах осаждения) (рис. 5.29, б). Кристаллиты имели V-образную столбчатую форму с размером до 3 мкм на поверхности (рис. 5.29, в) и характеризовались дефектной поверхностью (рис. 5.29, г).

Ранее в п. 5.2 рассматривалось осаждение тантала на молибден из смеси TaBr₅ – Cd при температуре 1073 К. Покрытие состояло из чистого α -Ta и имело собственную аксиальную текстуру. Скорость осаждения была невысокой (0,68 мкм/ч), что, как и в случае осаждения из β -Ta, вероятно, при наличии некоторого инкубационного периода.

Осаждение покрытий тантала на графит и терморасширенный графит ТРГ

Танталовые покрытия из смеси TaCl₅ – Cd осаждались на графит и ТРГ, а из смеси TaBr₅ – Cd только на ТРГ (табл. 5.5). Осаждение проводилось в течение 2 часов при индукционном нагреве образцов до температур 923 – 1173 К. Галогениды тантала подавались в реакционную зону со скоростью до $(1 \div 3,2) \times 10^{-3}$ моль/ч, а пары кадмия со скоростью до $(2,4 \div 8) \times 10^{-3}$ моль/ч, при соотношении Cd/Галоген $\sim 1/2$.

Осаждение тантала на графит с использованием TaCl₅ проводилось при температурах выше 973 К для предотвращения соосаждения хлоридов. Покрытия состояли из α -Ta (рис. 5.30, а) и имели тонкий переходный слой между покрытием и подложкой с примесью карбидов TaC и Ta₂C. Скорость осаждения при ~ 1073 К была относительно невысока $v_2 \sim 2,5$ мкм ($h_2 \sim 5$ мкм, $h_3-h_1 \sim 10$ мкм, рис. 5.30, б). Поверхность кристаллизации состояла из сети пирамидальных кристаллитов (~ 1 мкм в диаметре), ориентированных преимущественно по нормали к поверхности.

С повышением температуры осаждения содержание карбидных примесей уменьшалось, а скорость осаждения возрастала. При температуре выше 1123 К формировались покрытия из чистого α -Ta без примесей карбидов (рис. 5.30, в). При этом скорость осаждения была $v_2 \sim 7,5$ мкм (при 1173 К) и за 2 часа осаждения толщина покрытий достигала $h_2 = 15$ мкм, а диффузного слоя $h_3-h_1 \sim 12$ мкм (рис. 5.30, г). Поверхность кристаллизации состояла из плотной сети пирамидальных кристаллитов (рис. 5.30, д), которые были направлены преимущественно по нормали к поверхности, имели выраженные грани также, как и при температуре 1073 К, но были больше по размерам ~ 3 мкм (рис. 5.30, е).

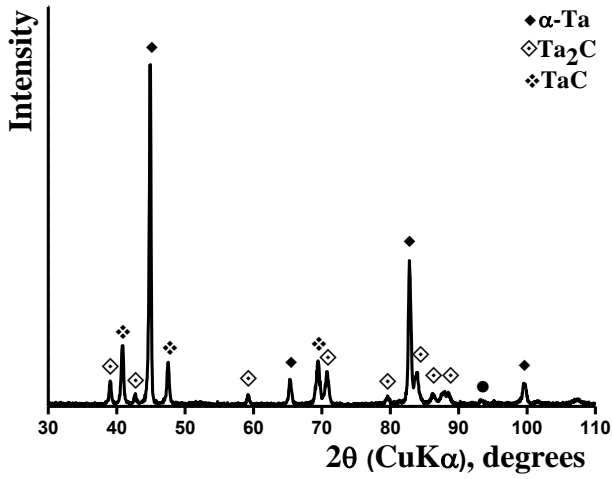
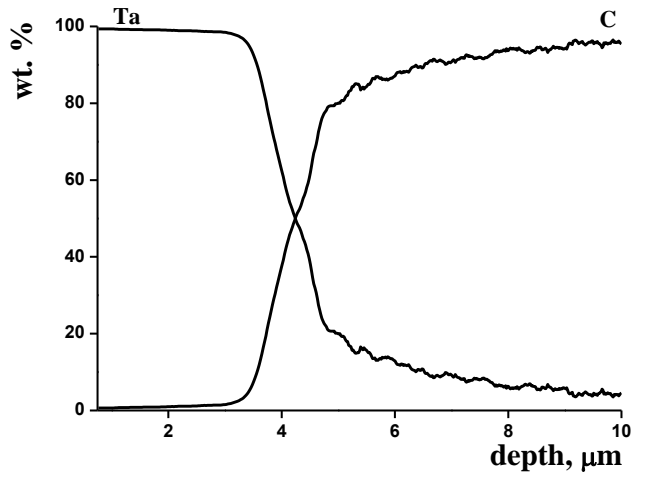
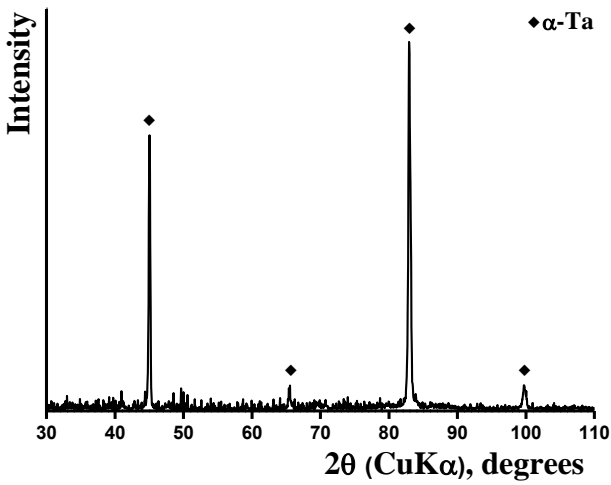
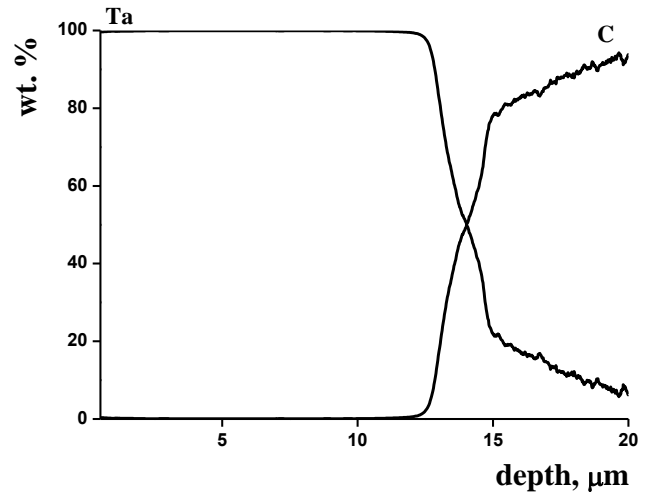
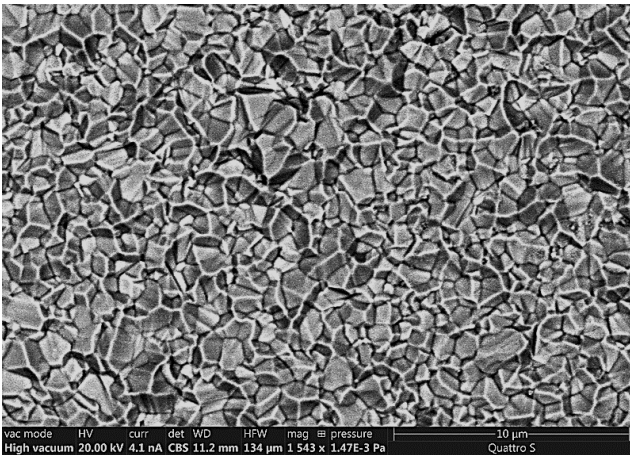
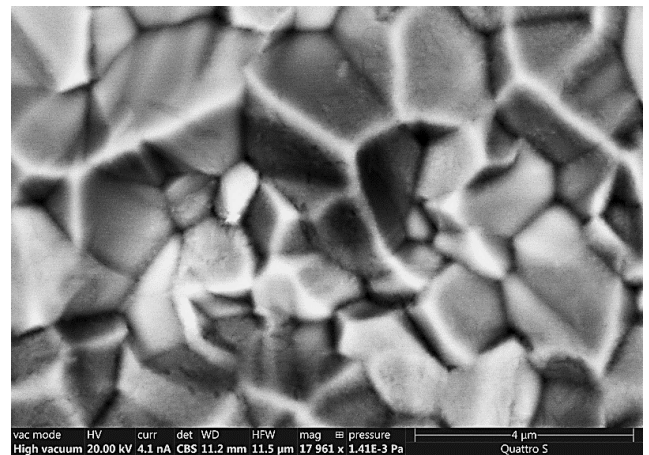
*a**б**в**г**д**е*

Рис. 5.30 – Танталовые покрытия на графите, полученные за $t = 2$ часа при $T = 1073K$:
a) РФА, *б*) GDA и при $T = 1173K$: *в*) РФА, *г*) GDA, *д*, *е*) SEM.

Осаждение тантала на ТРГ с использованием $TaCl_5$ приводило, как и на графите ниже температуры 1073 К, к осаждению покрытия α -Ta с прослойкой примесей карбидов TaC, Ta_2C . При более высоких температурах 1123 - 1173К содержание примесей карбидов тантала в покрытии снижалось.

Использование бромид тантала $TaBr_5$ позволило получать беспримесные покрытия α -Ta на ТРГ уже при температурах выше ~ 923 К. Увеличение температуры до 1173 К способствовало росту скорости осаждения и повышению чистоты покрытий (рис. 5.31, *a*). Поверхность кристаллизации, как и при осаждении с $TaCl_5$, состояла из сети кристаллитов (рис. 5.31, *б*), но меньшего размера ~ 1 мкм в поперечнике.

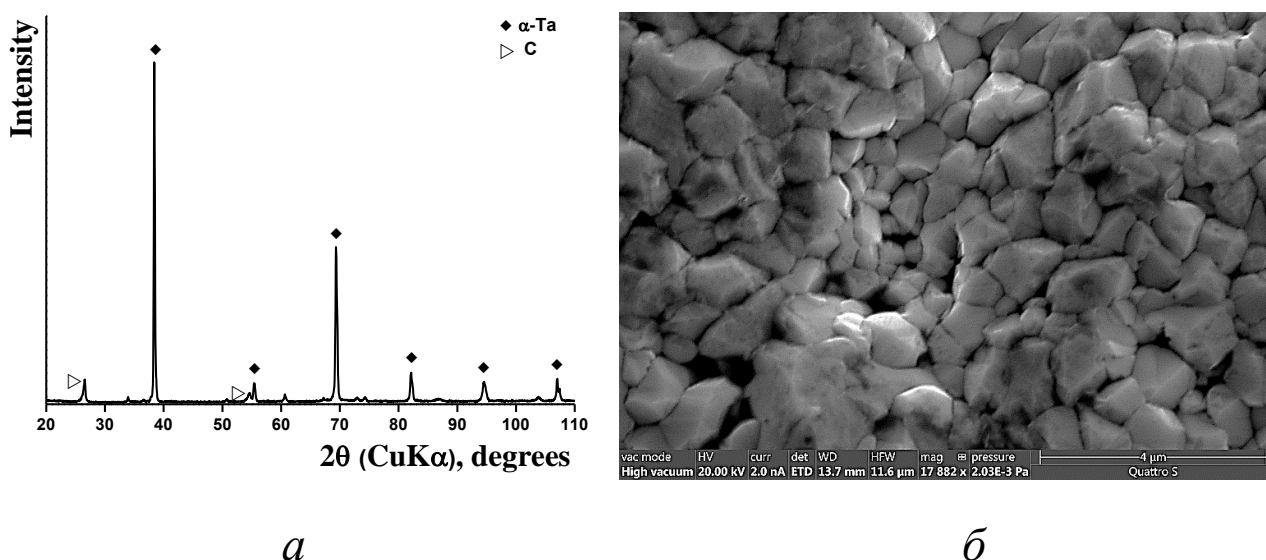


Рис. 5.31 – Танталовые покрытия на ТРГ, полученные при $T = 1173$ К за $t = 2$ часа: *a*) РФА, *б*) SEM (маркировка 90A, trg3).

Осаждение тантала на сталь 3

Танталовые покрытия на сталь 3 осаждались из смеси $TaBr_5$ и Cd. Образцы нагревались резистивным нагревателем до 923 – 973 К в течение 2 - 4 часов либо индукционным нагревателем через кварц до 973 – 1173 К в течение 2 часов (табл. 5.5) [301]. Пары $TaBr_5$ подавались со скоростью $(1 \div 1,8) \times 10^{-3}$ моль/ч, пары кадмия со скоростью $(2,5 \div 3,7) \times 10^{-3}$ моль/ч, при соотношении Cd/Br близком к стехиометрическому 1/2.

При резистивном нагреве образцов до 945 К и продолжительности осаждения ~ 2 часа получены покрытия β -Ta, толщина которых достигала $h_2 \sim 24$ мкм (рис. 5.32).

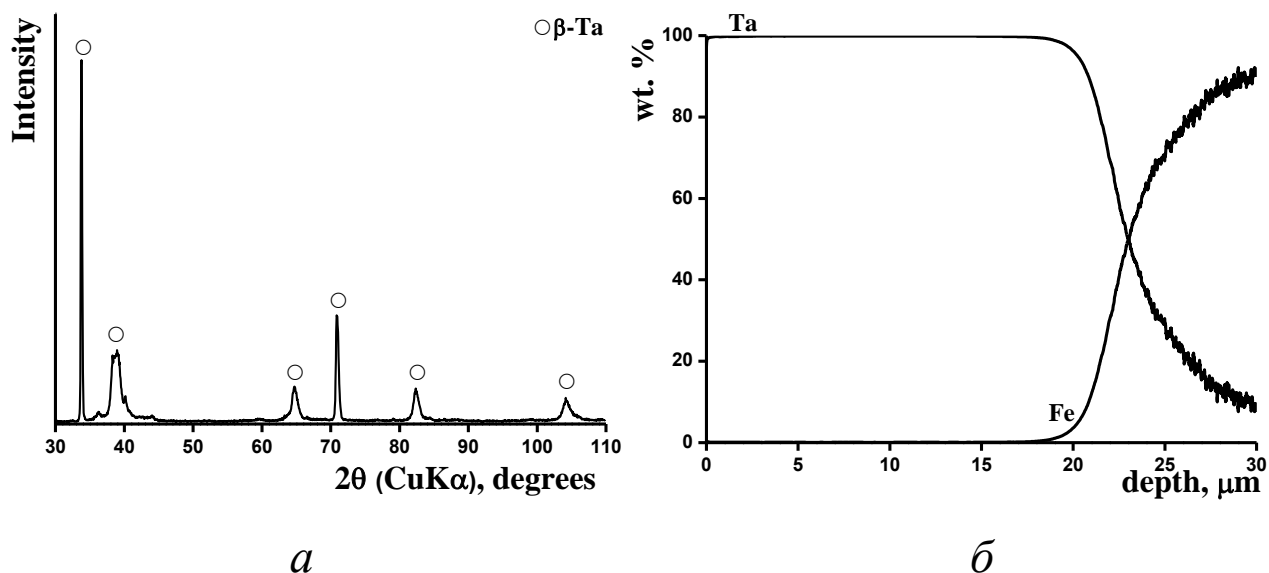
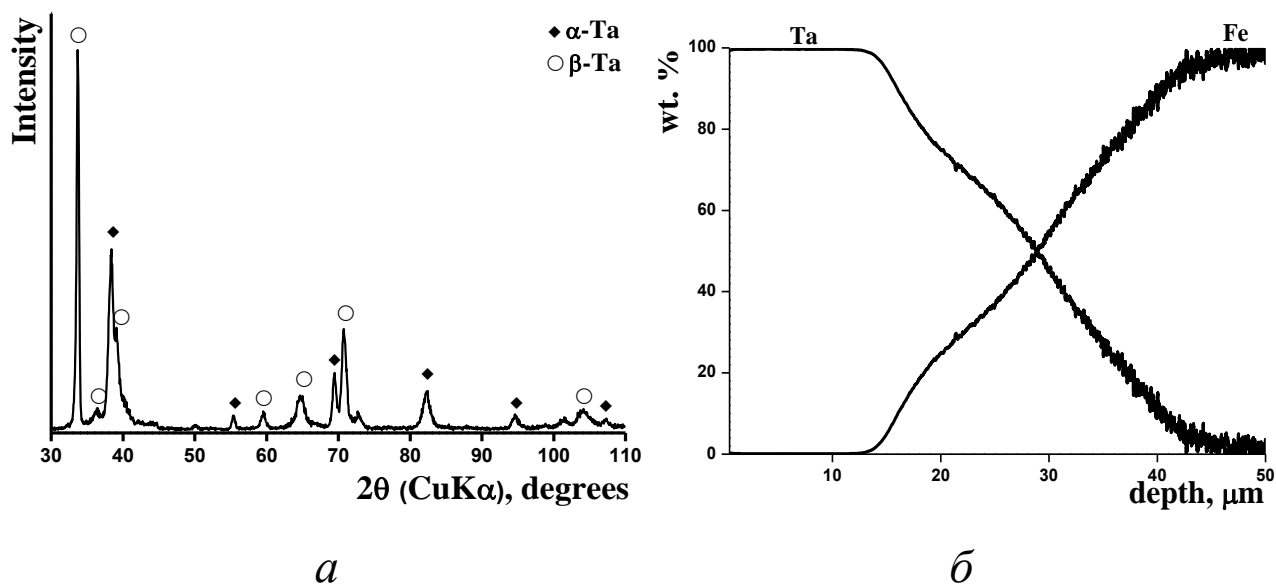
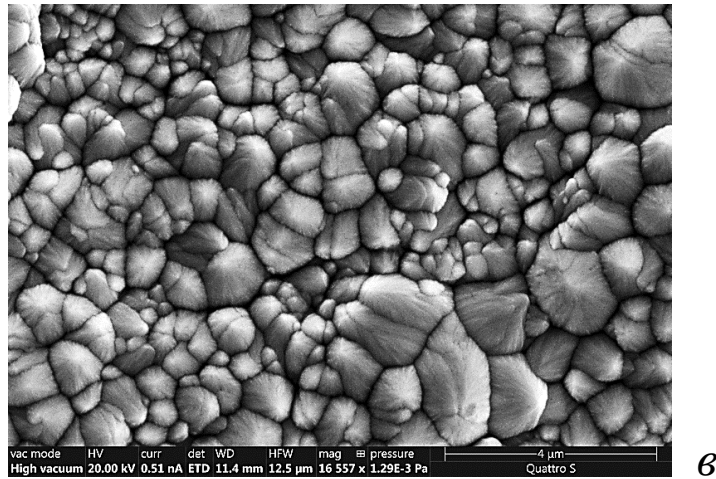


Рис. 5.32 – Танталовое покрытие, полученное при резистивном нагреве до $T = 945\text{K}$ за $t = 2$ часа: *a*) РФА, *б*) GDA.

При увеличении продолжительности осаждения в покрытиях сосаждалась фаза α -Ta (рис. 5.33, *a*). Скорость осаждения β -Ta и покрытия β -Ta с примесью α -Ta составляла 5-12 мкм/ч. С увеличением продолжительности осаждения до 4-х часов толщина покрытия росла до $h_2 \sim 40$ мкм, а толщина диффузионного слоя до $h_3-h_1 \sim 35$ мкм (рис. 5.33, *б*). Покрытия имели V-образную столбчатую форму кристаллитов до 2 мкм в диаметре и слабо выраженные ребра по нормали к поверхности, аналогично покрытиям на вольфраме (рис. 5.25, *в*).



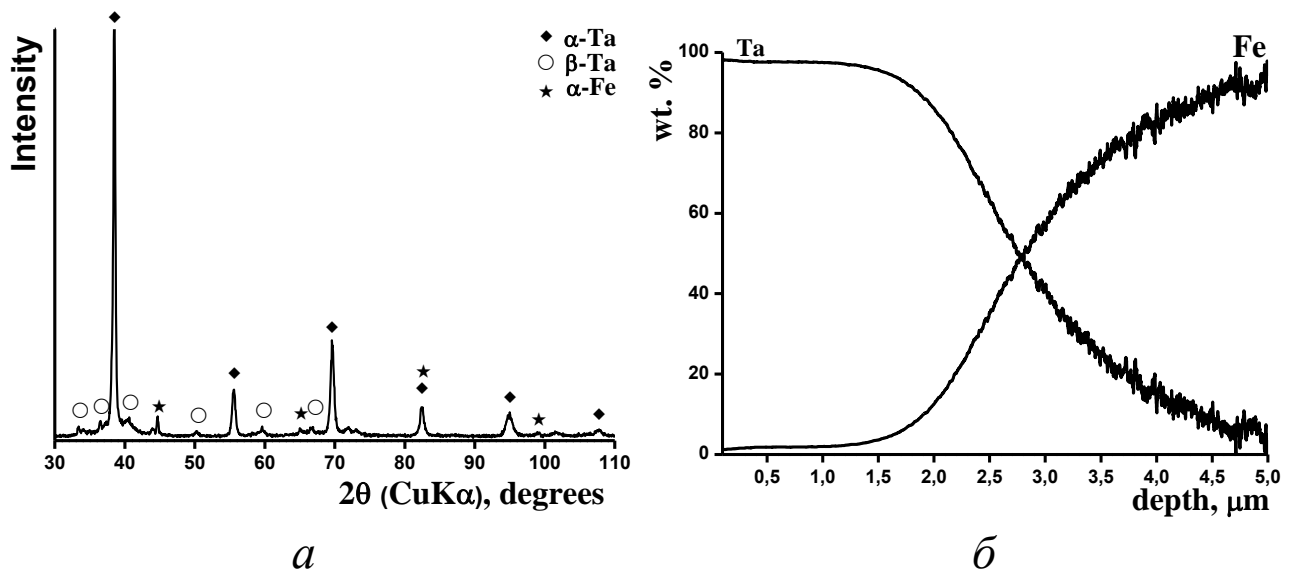
Начало Рис. 5.33



б

Рис. 5.33 – Танталовое покрытие, полученное на стали³ при резистивном нагреве до $T = 950\text{K}$ за $t = 4$ часа: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

При индукционном нагреве образцов были получены покрытия, состоящие преимущественно из α -Ta. Однако при температурах от 973 до 1023 К в покрытиях содержались примеси β -Ta (рис. 5.34, а).



Начало Рис. 5.34

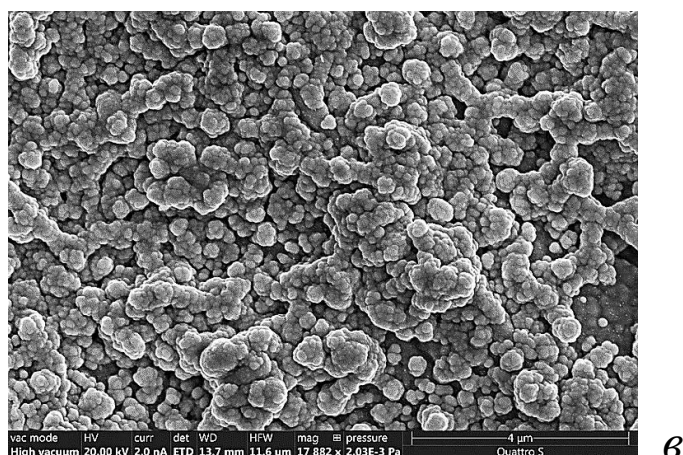


Рис. 5.34 – Танталовое покрытие, полученное при индукционном нагреве до $T = 973\text{K}$ за $t = 2$ часа: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

Скорость осаждения α -Ta при 973 K составляла $v_2 \sim 1\text{-}2$ мкм/ч (рис. 5.34, б), что ниже скорости осаждения β -Ta при резистивном нагреве. С ростом температуры скорость осаждения увеличивалась до $5\text{-}6$ мкм/ч при 1173K , соответственно увеличивалась и диффузная область $h_3\text{-}h_1$ до 10 мкм. Покрытия состояли из микрокристаллических образований, объединенных в кластеры до $0,8$ мкм в диаметре на поверхности (рис. 5.34, в).

При использовании TaCl_5 при 1073 K были получены покрытия α -Ta, толщина которых достигала 10 мкм в течение 60 мин ($v_2 \sim 5$ мкм/ч), а диффузная область $h_3\text{-}h_2 \sim 10$ мкм, что сопоставимо с покрытиями из паров TaBr_5 .

Осаждение тантала на сплав ЖС6У-ВИ

Танталовые покрытия на сплаве ЖС6У-ВИ осаждались из смеси $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ при температурах от 923 до 1000 K с резистивным нагревом в течение от 1 до 2 часов (табл. 5.5). Пары TaBr_5 подавались со скоростью $(1,3 \div 4) \times 10^{-3}$ моль/ч, а пары кадмия со скоростью $(1,6 \div 4,6) \times 10^{-3}$ моль/ч, при соотношении $\text{Cd}/\text{Br} \sim 1/3$.

Полученные покрытия содержали только β -Ta (рис. 5.35, а). При 945 K и продолжительности осаждения 2 часа покрытия имели толщину $h_2 \sim 8$ мкм, диффузную зону ~ 8 мкм и скорость осаждения ~ 4 мкм/ч (рис. 5.35, б). В покрытиях формировались нанокристаллические структуры размером до 200 нм с небольшим числом агломератов (рис. 5.35, в). Размер кристаллитов практически не зависел от температуры и времени осаждения.

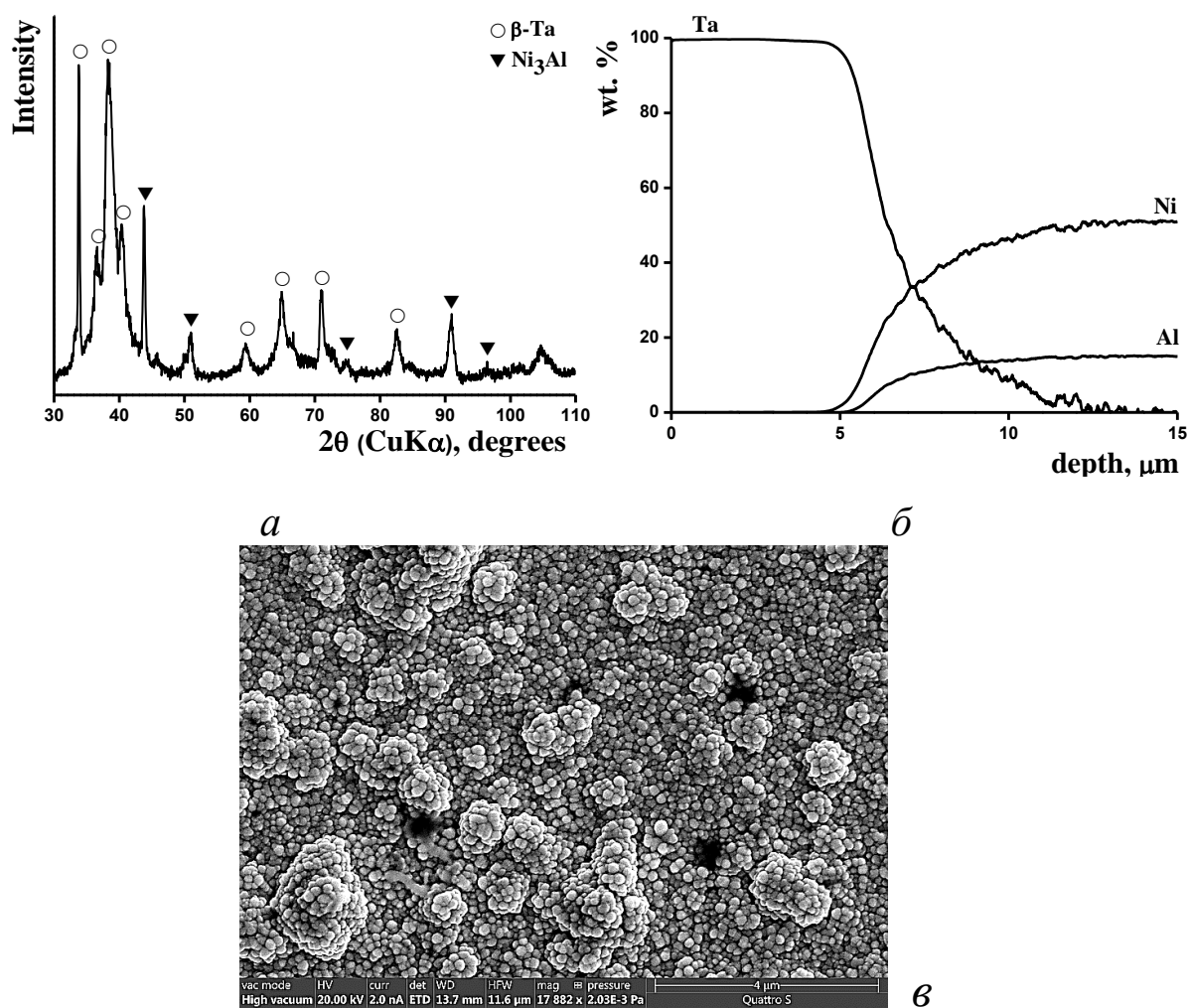


Рис. 5.35 – Танталовое покрытие на сплаве ЖС6У-ВИ, полученное при $T = 945$ К за $t = 2$ часа: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

Осаждение тантала на сталь 12X18Н10Т – резистивный нагрев

Осаждение тантала на сталь 12X18Н10Т проводилось из смеси TaBr_5 и Cd при резистивном нагреве до 923 – 1000 К в течение от 0,5 до 4 часов (табл. 5.5). Пары TaBr_5 подавались в реакционную зону со скоростью $(1 \div 2,5) \times 10^{-3}$ моль/ч, а пары кадмия со скоростью $(0,8 \div 3,8) \times 10^{-3}$ моль/ч при соотношении Cd/Br от 1/3 до 1/5.

Во всем диапазоне температур (923 – 1000 К) были получены однофазные покрытия $\beta\text{-Ta}$ [488] (рис. 5.36, а). Уширение рентгеновских линий на спектрах, как и у покрытий на сплавах ЖС6У-ВИ, может быть обусловлено наличием аморфоподобной мелкокристаллической фазы.

Средняя скорость осаждения покрытий при продолжительности осаждения менее 1 часа составляла $v_2 \sim 11$ мкм/ч (рис. 5.36, б). При более продолжительном

осаждении средняя скорость осаждения немного увеличивалась до $v_2 \sim 12 - 14$ мкм/ч. За 2 часа толщина покрытий достигала $\sim 22 - 30$ мкм, а толщина диффузной области $\sim 20 - 40$ мкм. При времени осаждения более 3-х часов средняя скорость начинала снижаться до ~ 6 мкм/ч (при 4-х часах осаждения) и значительно замедлялся рост диффузной области покрытия. Вероятными причинами замедления являлись снижение числа центров зародышеобразования и срастание кристаллитов в более крупные зёрна.

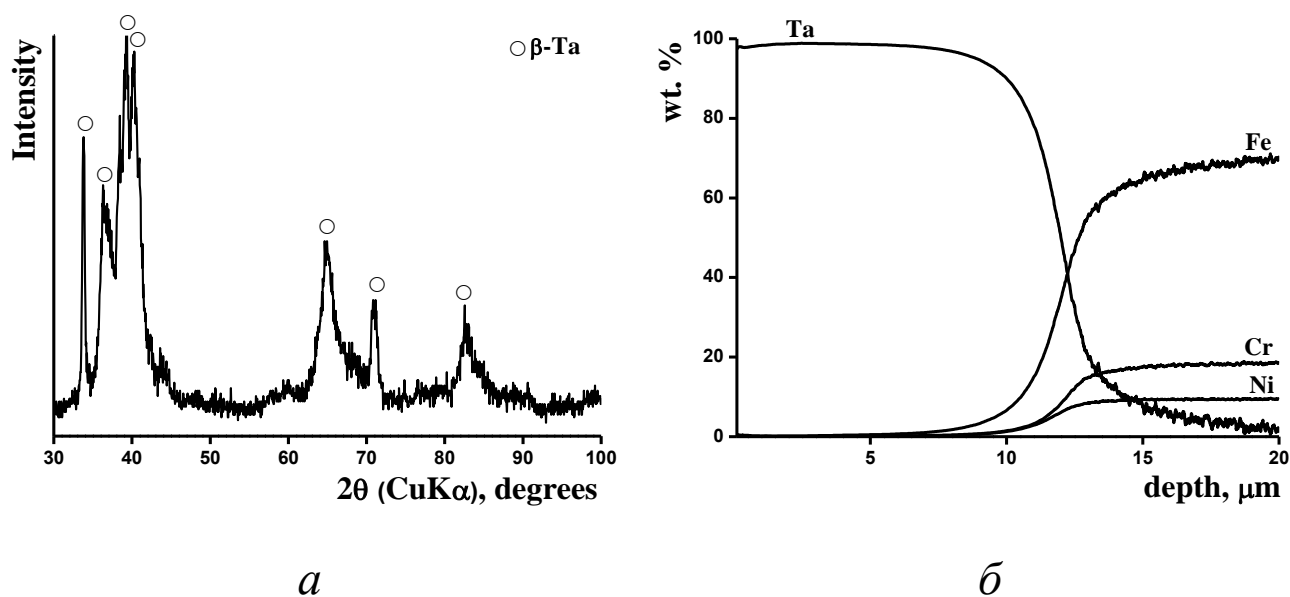
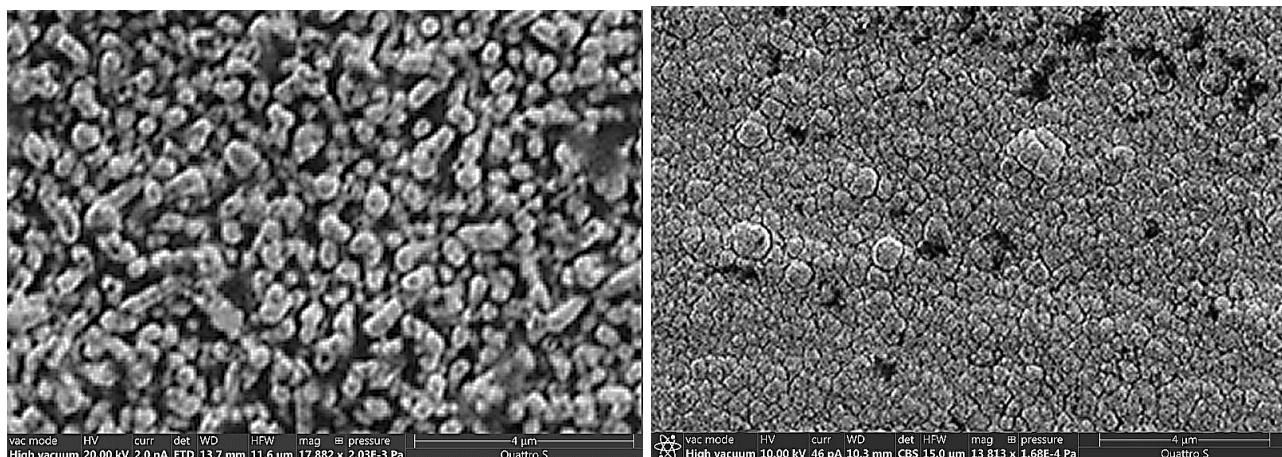


Рис. 5.36 – Танталовое покрытие на стали 12X18H10T, полученное при резистивном нагреве до $T = 923\text{K}$ за $t = 1$ час: а) РФА, б) GDA.

При продолжительности осаждения 0,5 часа в покрытиях наблюдались кристаллиты размером ~ 400 нм [489] (рис. 5.37, а). С увеличением температуры (рис. 5.37, б) и/или продолжительности осаждения (рис. 5.37, в) упаковка кристаллитов становилась более плотной, затем кристаллиты объединялись в кластеры до ~ 2 мкм и их конкурентный рост формировал столбчатую структуру, растущую по нормали к поверхности – на рисунке видны вершины кристаллов.

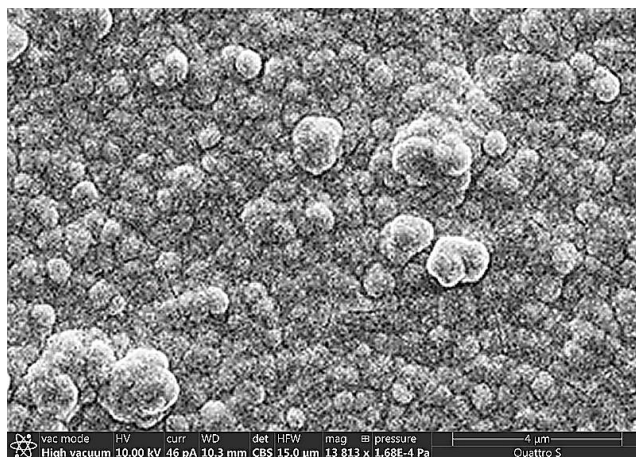
Предварительный отжиг образцов до нанесения покрытий в течение 2 часов при температуре 923 К приводил к небольшому увеличению скорости осаждения покрытий (на ~ 2 мкм/ч). После отжига в поверхностном слое ~ 1 мкм наблюдалась сегрегация хрома, в результате которой его содержание росло на 10% по сравнению с объемом, а содержание железа снижалось на 10% (рис. 5.38, а). Фазовый состав покрытия оставался прежним – β -Ta (рис. 5.38, б, как и на рис. 5.36, а). Предположительно,

перераспределение элементов увеличивало число активных центров зародышеобразования, сокращая инкубационный период и увеличивая скорость роста.



a) $T = 923 \text{ K}$, $t = 0,5 \text{ часа}$

б) $T = 973 \text{ K}$, $t = 0,5 \text{ часа}$



в)

Рис. 5.37 – Танталовые покрытия на стали 12X18H10T, резистивный нагрев $T = 973 \text{ K}$, $t = 1 \text{ час}$.

Аналогичные сегрегационные процессы с выходом хрома в поверхностные слои наблюдались ранее для покрытий молибдена на стали 12X18H10T (рис. 5.19), а также для покрытий молибдена на сплавах ЖС6У-ВИ, где имела место сегрегация никеля в поверхностные слои.

Отжиг образцов после получения покрытий позволил установить условия превращения β -Ta в α -Ta. Для покрытия β -Ta, осажденного в течение 4 часов при $T = 950 \text{ K}$ (рис. 5.38, *в*), полное превращение в α -Ta происходит при температуре 1273 K в течение 30 мин (рис. 5.38, *з*).

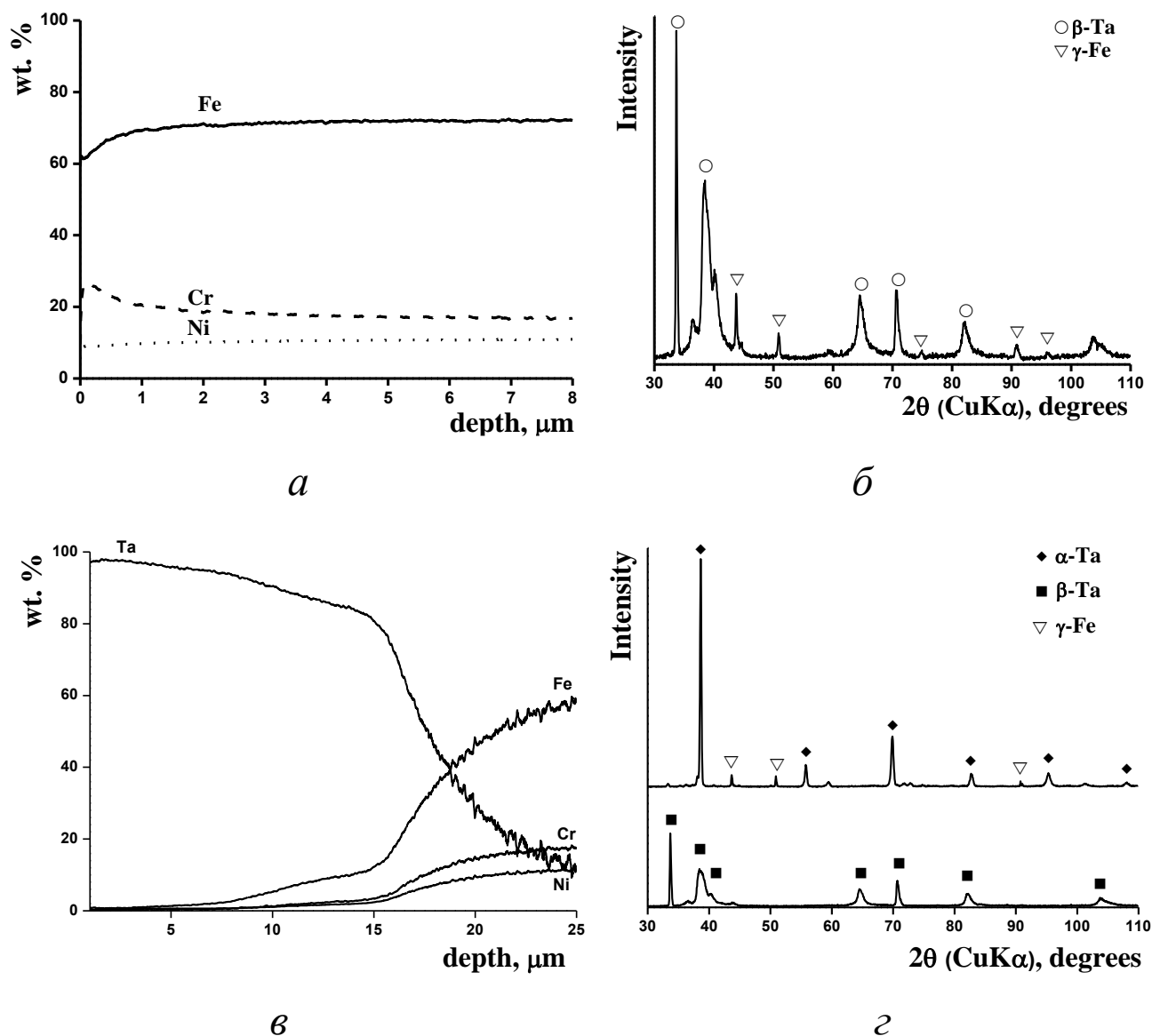


Рис. 5.38 – Для покрытий на 12X18H10T а) GDA – отжиг без покрытия при $T = 923$ К, $t = 2$ часа, б) РФА – покрытие тантала, полученное при $T = 923$ К и $t = 1$ час после отжига подложки (а), в) GDA – покрытие тантала, полученное при $T = 950$ К, $t = 4$ часа, г) РФА – после отжига с покрытием (в) при $T = 1273$ К, $t = 30$ мин.

Осаждение тантала на сталь 12X18H10T – индукционный нагрев

Осаждение тантала на сталь 12X18H10T из смеси $TaBr_5 - Cd$ проводилось при индукционном нагреве образцов до температур 973 – 1073 К в течение 0,5 - 2 часов (табл. 5.5). Использовались (как ранее при осаждении тантала на вольфрам) два режима работы реактора: 1) режим реактора с холодными стенками, в котором образцы нагревались индуктором в кварцевой трубке, и 2) режим реактора с горячими стенками, с нагревом образцов внутри стальной трубки, нагреваемой индуктором.

Пары TaBr₅ подавались в реакционную зону со скоростью $(1 \div 3) \times 10^{-3}$ моль/ч, а пары кадмия со скоростью $(3 \div 8) \times 10^{-3}$ моль/ч, при этом соотношение Cd/Br поддерживалось близким к 1/2.

В кварцевой трубке при температурах выше 1023 К формировались покрытия, содержащие только α -Ta. При более низких температурах осаждался α -Ta с примесью β -Ta (рис. 5.39, *a*), которая, предположительно, образовывалась на границе с подложкой. Скорость осаждения таких покрытий составляла ~ 4 мкм/ч, толщина ~ 4 мкм, толщина диффузной области ~ 4 мкм (рис. 5.39, *б*). Указанная скорость осаждения оказалась в три раза ниже, чем скорость роста покрытий β -Ta при резистивном нагреве (рис. 5.36, *б*).

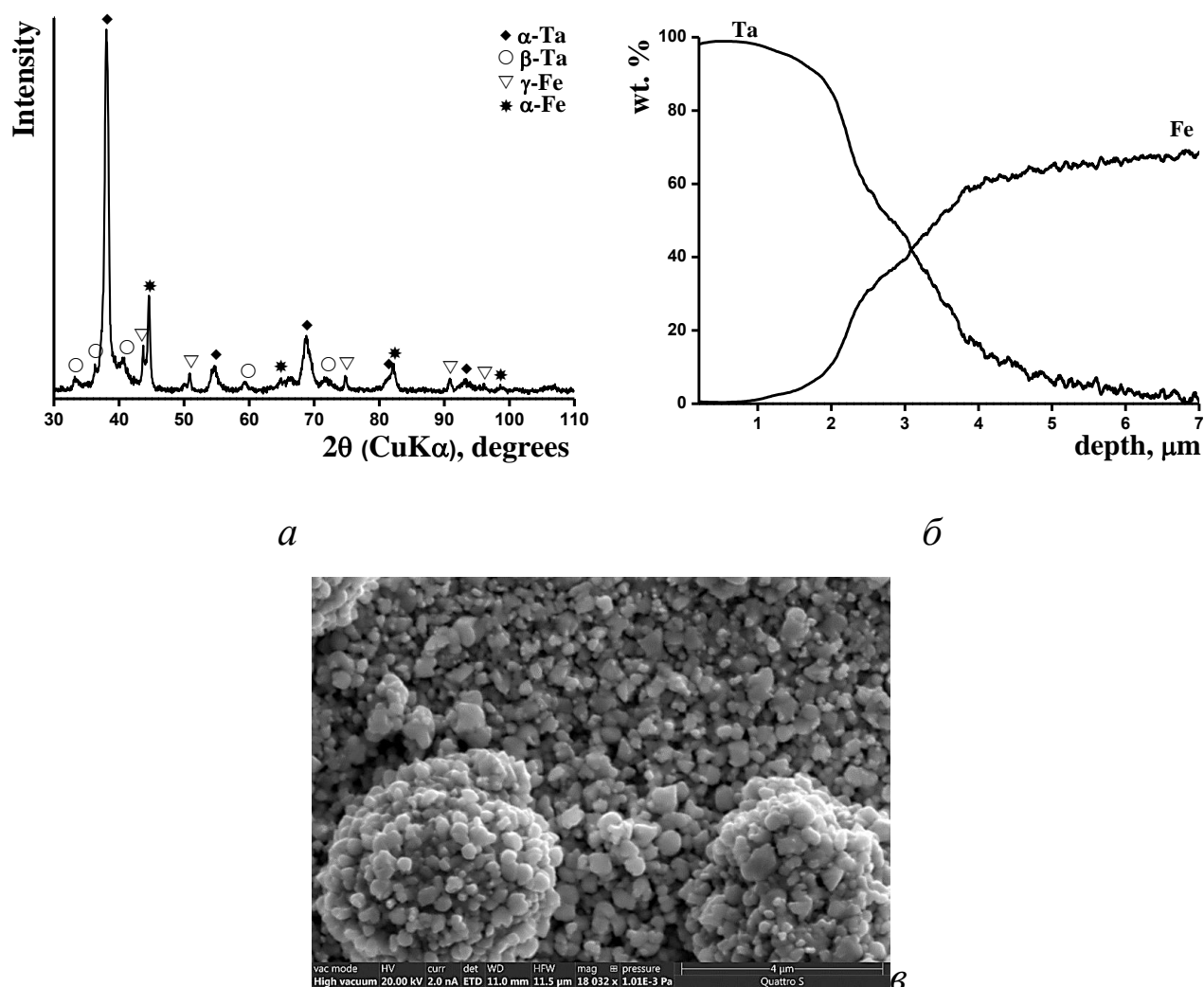


Рис. 5.39 – Танталовое покрытие на стали 12X18H10T, индукционный нагрев в кварцевой трубке, $T = 973\text{K}$ за $t = 1$ час: *a*) РФА, *б*) GDA, *в*) SEM.

С увеличением температуры и/или продолжительности осаждения наблюдалась эволюция структуры покрытий. Исходная пористая сеть кристаллитов размером ~ 400 нм (рис. 5.39, в) трансформировалась в более плотную структуру, размер кристаллитов увеличивался до $\sim 1,5$ мкм, и они приобретали выраженные грани, направленные преимущественно по нормали к поверхности.

Наиболее качественные покрытия α -Ta были получены при $T = 1073$ К при продолжительности осаждения 2 часа (рис. 5.40, а). Повышение температуры приводило к небольшому увеличению скорости осаждения до 6 мкм/ч (рис. 5.40, б), толщины покрытий $\nu 2 \sim 12$ мкм и диффузной области ~ 4 мкм.

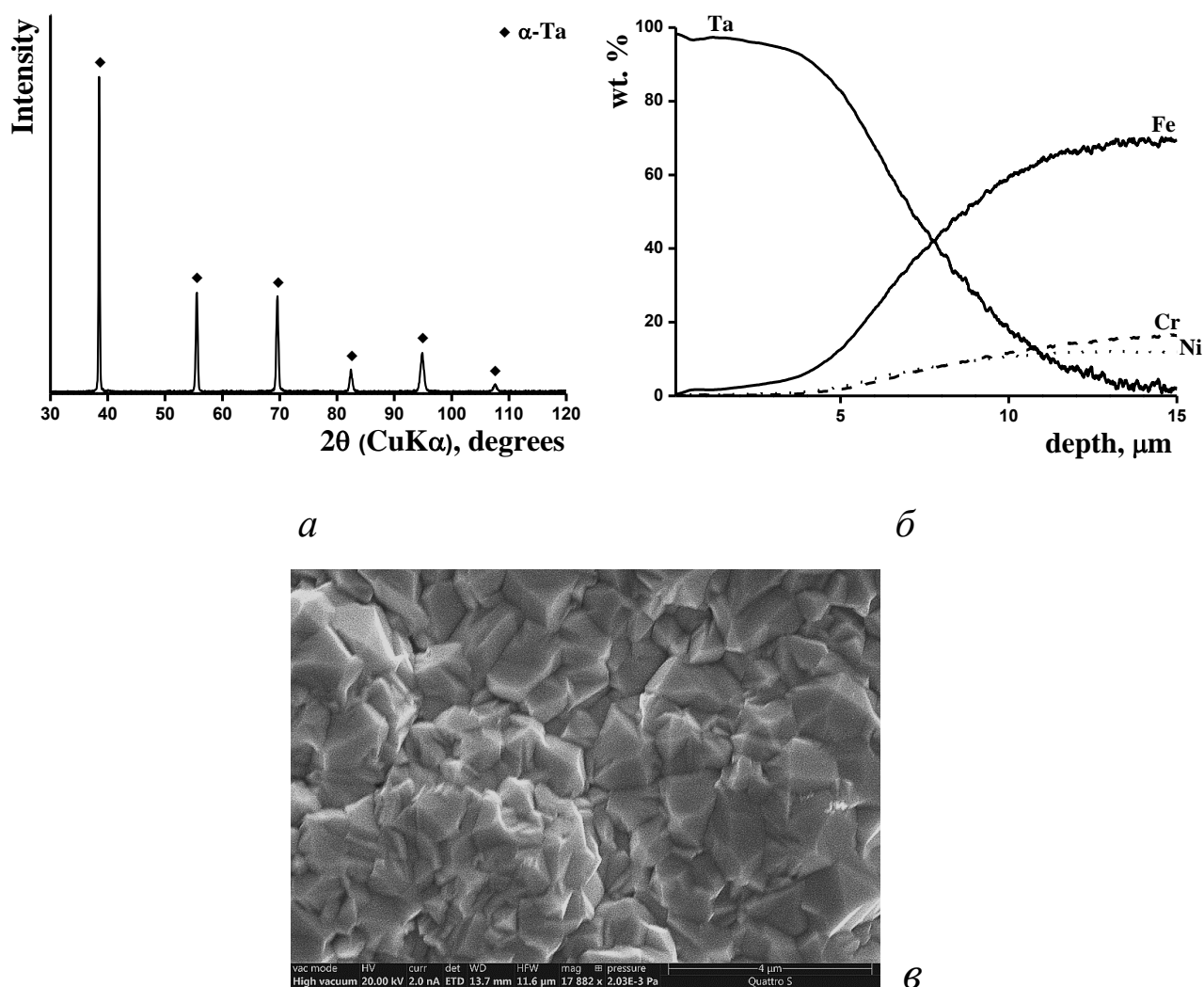


Рис. 5.40 – Танталовое покрытие на стали 12X18H10T, индукционный нагрев в кварцевой трубе, $T = 1073\text{K}$ за $t = 2$ часа: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

В стальной трубке покрытия α -Ta, как и в кварцевой трубке, получены при $T = 1073$ К, а при температурах ниже 1023 К осаждались покрытия β -Ta (рис. 5.41, а). При продолжительности осаждения 2 часа скорость осаждения составляла ~ 6 мкм/ч, толщина покрытий ~ 12 мкм, диффузная область ~ 6 мкм (рис. 5.41, б).

На рентгеновских спектрах наблюдалось уширение линий, обусловленное формированием мелкодисперсной аморфоподобной структуры. Микроструктура покрытий представляла собой сеть однородных шаровидных кристаллитов размером ~ 400 нм (рис. 5.41, в, г).

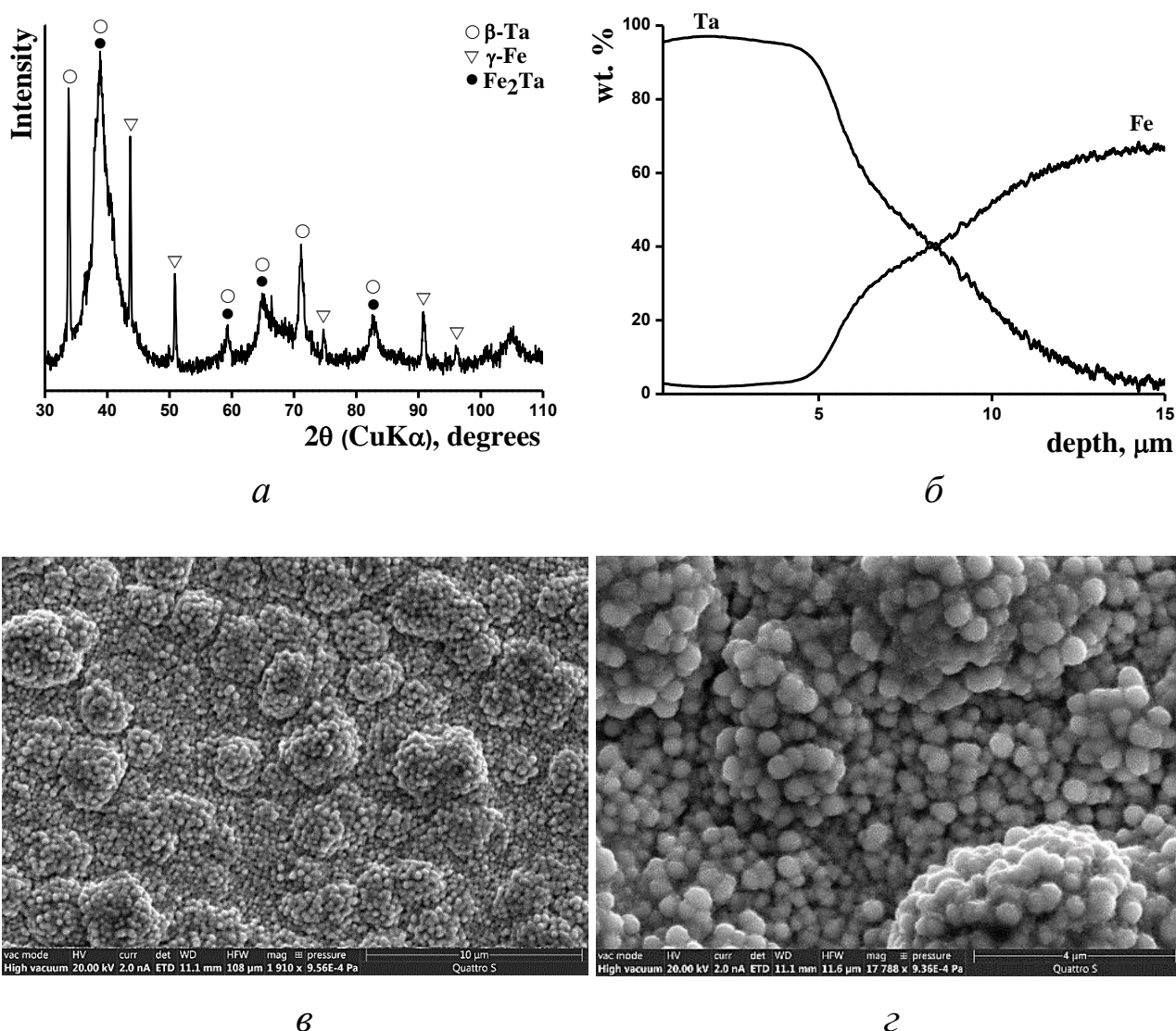


Рис. 5.41. Танталовое покрытие на стали 12X18H10T, индукционный нагрев в стальной трубке, $T = 1023$ К за $t = 2$ часа: а) РФА, б) GDA, в) SEM.

Во всех покрытиях была обнаружена примесь интерметаллида Fe_2Ta примерно 5 ат.%. При значительном увеличении концентраций реагентов, подаваемых в реактор (до 3×10^{-3} моль/ч для TaBr_5 и 8×10^{-3} моль/ч для Cd), наряду с β -Ta в покрытиях появлялись примеси α -Ta. При осаждении покрытий в кварцевой трубке интерметаллиды Fe_2Ta , FeTa не наблюдались. Вероятно, как и в покрытиях тантала на вольфраме, при осаждении покрытий в стальной трубке взаимодействие материала трубы с конвекционными потоками паров TaBr_5 приводило к образованию в реакционной смеси бромидов железа и к их последующему разложению на образце с образованием интерметаллидов.

Закономерности образования фаз при осаждении покрытий тантала

Анализ осаждения танталовых покрытий на разных подложках позволил оценить температурные диапазоны формирования разных фаз тантала (α -Ta и β -Ta) в процессе осаждения покрытий, которые представлены на рисунке 5.42.

Покрyтия из β -Ta получены на всех исследованных подложках, кроме углеродсодержащих (графит, ТРГ). На меди и стали 3 β -Ta формировался при температурах, не выше 950 К. На W, стали 12X18H10T при индукционном нагреве, а также на Mo при резистивном нагреве β -Ta осаждался ниже 973 К. Применение резистивного нагрева для подложек из W, 12X18H10T и сплава ЖС6У-ВИ позволило расширить верхнюю границу существования β -фазы до 1000 К. Наиболее толстые слои чистого β -Ta (до 24–30 мкм) получены на подложках из W, ст3 и 12X18H10T.

Смесь фаз ($\beta + \alpha$) получена в диапазоне температур 950 – 1023 К на всех подложках, кроме углеродных: в первые 1,5–2 часа осаждался слой β -Ta, на котором в дальнейшем начинался рост кристаллитов α -Ta.

Скорость осаждения β -Ta на подложках Cu, W, Mo, стали 3 и 12X18H10T при резистивном нагреве образцов в первые полтора-два часа составляла $\sim 7 - 14$ мкм/ч. Скорость увеличивалась с повышением температуры и уменьшалась с увеличением продолжительности осаждения до 4 – 6 мкм/ч, что, вероятно, обусловлено снижением числа активных центров зародышеобразования и количества кристаллитов в результате их укрупнения. Для молибденовых подложек характерно наличие инкубационного периода 0,5 часа с низкой скоростью роста ~ 1 мкм/ч, что, вероятно, связано с небольшим числом центров зародышеобразования на поверхности. При

индукционном нагреве на сплаве ЖС6У-ВИ и на стали 12Х18Н10Т скорость осаждения β -Та также была ниже ~ 4 мкм/ч, чем при резистивном нагреве.

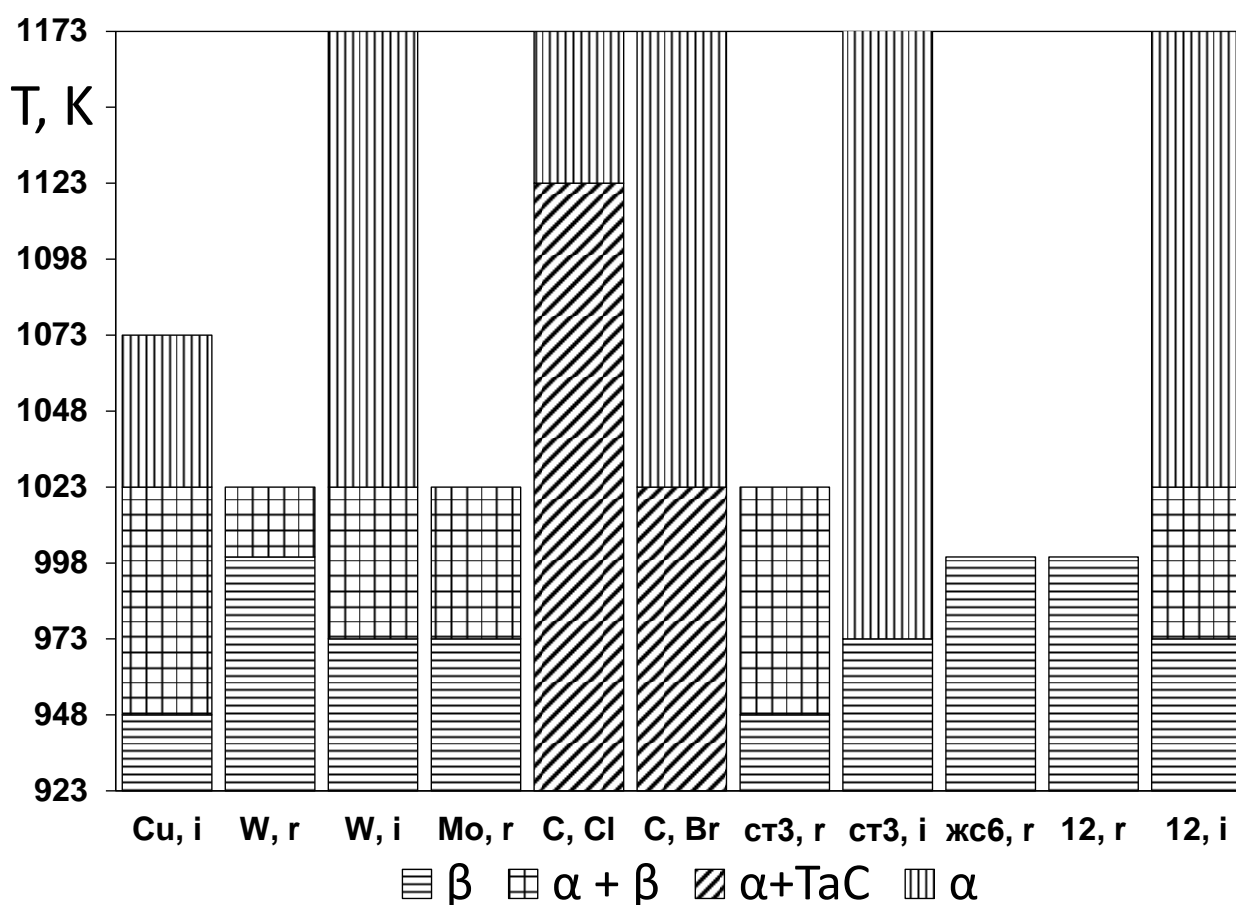


Рис. 5.42. Температурные диапазоны формирования α -Та, β -Та и смеси фаз α - и β -Та, α -Та с карбидами тантала при осаждении тантала на подложках, указанных на оси абсцисс. Тут: ст3 – сталь 3, жс6 - ЖС6У-ВИ, 12 – 12Х18Н10Т, i – индукционный нагрев, r – резистивный нагрев, Cl – использовали TaCl_5 , Br – использовали TaBr_5 .

Покрyтия из α -Та были получены при температурах выше 1023 К для большинства подложек. Исключение составила сталь 3, на которой чистый α -Та осаждался уже при ~ 950 К в условиях индукционного нагрева. На углеродных подложках (графит, ТРГ) α -Та осаждался во всем исследованном диапазоне температур (923 К и выше), однако при температурах ниже 1023 К покрытия содержали примеси карбидов тантала.

Было обнаружено, что присутствие в газовой фазе примесей углеродсодержащих компонентов способствует формированию α -Та, подавляя рост β -фазы. Полный

фазовый переход β -Ta в α -Ta в твердом состоянии для покрытий толщиной до 35 мкм достигался при термообработке 1273 К в течение 30 минут.

Скорость осаждения α -Ta на Cu достигала 16 мкм/ч, что позволило получить покрытия толщиной 32 мкм за 2 часа. На W скорость осаждения была в два раза ниже – 6,5 мкм/ч, а на углероде скорость ~ 7 мкм/ч при 1173 К и снижалась до 3 мкм/ч при 1113 К. Минимальные скорости осаждения наблюдались на сталях: ~ 2 мкм/ч на стали 3 при 973К (~ 5 мкм/ч при 1173 К) и ~ 4 мкм/ч на стали 12X18H10T при 973К (~ 6 мкм/ч при 1073 К).

Замена TaBr₅ на TaCl₅ приводила к необходимости повышения температуры для осаждения чистого α -Ta (например, на углероде) и сопровождалась снижением скорости осаждения. Например, скорость осаждения тантала из TaCl₅ на медь была в четыре раза ниже (4 мкм/ч), чем при использовании TaBr₅.

Известно, что промышленное осаждение тантала из смеси TaCl₅ – H₂ на стали проводится при пониженном давлении и температуре ~ 1073 К (Tantaline, <https://tantaline.com>). Однако при содержании в стали более 0,1 масс.% углерода и температурах выше 1223 К наблюдается активная диффузия углерода в покрытие, что приводит к образованию пустот и пористости на границе подложка-покрытие, ухудшая адгезию покрытий [490]. Кроме того, при использовании смеси TaCl₅ – H₂ даже при температуре осаждения 1123 К в покрытии α -Ta (на стали AISI 316) обнаруживаются вкрапления β -Ta [10]. Для полного превращения β -Ta в α -Ta авторы нагревали полученные покрытия до 1223 К в течение 1 часа. Использование в данной работе системы TaBr₅ – Cd позволило снизить температуру осаждения чистого α -Ta на стали до 1023 К, что минимизирует диффузию углерода и подавляет образование β -фазы в покрытии.

Морфология покрытий. На начальной стадии осаждения покрытий, а также при вторичной кристаллизации, фазы β -Ta и α -Ta формировались в покрытиях в форме слабо ориентированных мелкокристаллических структур (рис. 5.26 в, 5.27 в, 5.35 в, 5.39 в, 5.41 в). С ростом продолжительности осаждения наблюдалось уплотнение и срастание кристаллитов, сменяющееся конкурентным ростом зерен с преимущественной ориентацией по нормали к поверхности и с постепенным укрупнением растущих кристаллов до 3 мкм в поперечнике (на поверхности) за 2 часа роста. При этом в покрытиях из β -Ta кристаллиты имели округлую форму (рис. 5.23, в),

в покрытиях $\beta + \alpha$ фаз Ta кристаллиты имели ориентированные по нормали к поверхности ребра (рис. 5.25, в, 5.33, в), а покрытия из α -Ta формировались в виде пирамидальных граненых кристаллитов (рис. 5.30 д, 5.40 в).

Механизм осаждения покрытий из паров TaBr₅, вероятно, аналогичен механизму восстановления TaCl₅ водородом H₂, который описан авторами исследования [491]. Этот механизм связан с тем, что пентахлорид тантала TaCl₅ нестабилен и частично восстанавливается до низших хлоридов TaCl₄, TaCl₃, TaCl₂ при температурах осаждения покрытий. При этом TaCl₅ не участвует в процессе осаждения тантала, а основной реакцией осаждения является восстановление TaCl₃ (и, отчасти, TaCl₄) на поверхности. TaCl₂, который осаждается в виде порошка на поверхности, который способен ингибировать осаждение. Поэтому необходимо избегать избытка водорода в реакционной смеси, чтобы снизить содержание TaCl₂.

В случае использования TaBr₅ можно предположить аналогичный механизм осаждения. То есть, разложение TaBr₅ в газовой фазе приводит к образованию TaBr₃, который затем восстанавливается парами кадмия на поверхности подложки, образуя танталовое покрытие. Наличие такого механизма объясняет разницу в скоростях осаждения при различных способах нагрева. При индуктивном нагреве (в реакторе с «холодными стенками») нагревается только область вблизи подложки, и образование активного TaBr₃ происходит преимущественно на ней. При резистивном нагреве (в реакторе с «горячими стенками»), прогревается более значительная область вокруг образца, что способствует гомогенному восстановлению в этой области паров TaBr₅ до TaBr₃. Следовательно, более высокая концентрация активных частиц TaBr₃, достигающих поверхности, при резистивном нагреве обуславливает и более высокие скорости роста покрытий.

Диффузные слои

При осаждении покрытий на всех подложках наблюдалось формирование диффузных слоев (рис. 5.3), наличие которых считается ключевым фактором, обеспечивающим адгезию покрытия к подложке. Как показывает практика (в компании Ultramet – <https://ultramet.com/refractory-metal-coatings-freestanding-structures/tantalum-diffusion-coatings/>) создание градиентных диффузионных поверхностных слоев тантала даже небольшой толщины (1-3 мкм) существенно улучшает функциональные свойства

покрытий. Такие покрытия применяют для защиты от коррозии клапанов и трубопроводов, используемых для перекачки кислот и других агрессивных жидкостей.

Для диффузных слоев оценивался коэффициент диффузии тантала в материале подложки по уравнению 1.5 (глава 1, п.1.3.2). Рассчитанные значения коэффициента диффузии для всех использованных подложек (табл. 5.5) при резистивном нагреве имели порядок 10^{-10} см²/с в диапазоне температур осаждения 973-1073 К. При использовании индукционного нагрева, а также при снижении температуры коэффициент диффузии уменьшается (до 10^{-11} см²/с при 923 К), что связано с уменьшением в реакционном пространстве концентрации TaBr₃ (TaCl₃), являющегося источником поступления тантала на поверхность.

Следует отметить, что полученные оценки являются усредненными и не учитывают вклад взаимной диффузии, концентрационную зависимость коэффициента диффузии по глубине и различий в механизмах диффузии на разных стадиях процесса. Тем не менее, рассчитанные коэффициенты диффузии тантала близки к коэффициентам самодиффузии тантала и диффузии тантала в высокоэнергетических сплавах [492]. Кроме того, вычисленные коэффициенты диффузии близки к тем, которые были обнаружены [493] в диапазоне температур 973 - 1073 К для тантала в меди $\sim 10^{-10}$ см²/с и ниже коэффициента диффузии меди в тантале $\sim 10^{-7}$ см²/с.

В системе Ta-Cu при осаждении тантала на медь в диффузионных слоях толщиной до 23 мкм (рис. 5.22 б) продукты взаимодействия и твёрдые растворы практически отсутствуют, что согласуется с данными [494]. На границе Ta-Cu формируется механическая смесь атомов. Несмотря на положительную теплоту смешения, механическая смесь в системе Ta-Cu реализуется в виде агломератов различных микроструктур [495], предположительно аморфных [493, 496], благодаря высокой подвижности атомов меди и большому вкладу поверхностной и граничной энергии. Хотя коэффициенты термического расширения тантала $\sim 6.5 \times 10^{-6}$ К⁻¹ и меди $\sim 16.5 \times 10^{-6}$ К⁻¹ существенно различаются, покрытия устойчивы к термическим ударам вследствие высокой пластичности обоих материалов.

В системе Ta-W (и в Ta-Mo) наблюдалось образование непрерывного твердого раствора в относительно протяженной диффузионной области. Для Ta – W толщина этой области достигала 28 мкм. При температурах ниже 1000 К возможно формирование упорядоченных ОЦК структур WTa и WTa₃ [497]. Однако в полученных

покрытиях образование упорядоченных структур не зафиксировано. Вероятно, такие структуры могут образоваться в процессе длительной высокотемпературной эксплуатации. Образование твёрдого раствора Ta-W, а также близость КТР тантала, вольфрама $\sim 4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и молибдена $\sim 5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ обеспечивает хорошую адгезию и устойчивость танталовых покрытий к термоударам.

В системе Ta-C при осаждении тантала на углеродные подложки (графит, ТРГ) взаимодействие на границе раздела приводило к образованию примесей карбидов TaC и Ta₂C. Толщина диффузной области покрытия достигала 14 мкм, однако содержание карбидной фазы оставалось небольшим, что, скорее всего, обусловлено невысокой скоростью твердофазного взаимодействия тантала с углеродом при температурах осаждения. Близость значений коэффициентов термического расширения (КТР) компонентов диффузионной зоны – тантала ($\sim 6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), углерода ($4 \div 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и карбидов тантала ($\sim 6.7\text{-}8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) – обеспечивает хорошую адгезию танталовых покрытий к углеродным подложкам и их высокую устойчивость к термоударам.

В системе Ta–сталь (ст3 и 12X18H10T) диффузионные слои достигали толщины 35 мкм – на стали 3 и 40 мкм – на стали 12X18H10T. Формирующаяся на границе раздела область представляет собой преимущественно механическую смесь элементов, так как при температуре осаждения твердые растворы и соединения диаграммой состояния системы Ta–Fe имеют узкие концентрационные области. Например, в γ -Fe может растворяться до 1 ат.% Ta, а в тантале – до 3 ат.% Fe [498]. В диффузионной области покрытий не были обнаружены ни ϵ -фаза на основе Fe₂Ta, ни μ -фаза FeTa [487], что свидетельствует о низкой скорости твердофазного образования интерметаллидов при температурах осаждения покрытий. Однако интерметаллиды легко осаждались в объеме покрытия тантала в процессе газофазного осаждения при наличии в реагентах примеси бромидов железа.

Для ряда рентгеновских спектров покрытий, например, на стали 12X18H10T, наблюдалось уширение рентгеновских линий, что, вероятно, связано с наличием мелкокристаллической рентгеноаморфной фазы. Аморфоподобные смеси в системе Ta–Fe действительно наблюдались в интервале составов от 25 до 80 ат. % Ta в разных условиях, например, после ионно-лучевого перемешивания [499].

Несмотря на значительное отличие КТР тантала и стали ($15\text{-}18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), покрытия имели хорошую адгезию и были устойчивы к термоударам, что, вероятно,

обусловлено наличием градиентного диффузного слоя и пластичностью материалов покрытия и подложки.

Выводы по осаждению тантала

1) Методом химического газофазного осаждения (CVD) с использованием реакционной смеси «TaBr₅ – Cd» получены танталовые покрытия, содержащие фазы α-Ta и β-Ta, а также их смесь на широком круге подложек (медь, вольфрам, молибден, графит, сталь 3, сталь 12X18H10T, сплав ЖС6У-ВИ) в интервале температур от 923 до 1173 К. Экспериментально подтверждены результаты термодинамических расчётов (п. 3.3, гл. 3) о возможности получения чистого тантала в определенных диапазонах температур и соотношений реагентов.

2) Показано, что применение реакционной смеси TaBr₅ с Cd (вместо TaCl₅ и H₂) повышает скорость осаждения тантала, снижает температуру формирования чистого α-Ta и уменьшает коррозионный износ оборудования.

3) Установлены границы формирования разных модификаций тантала в покрытиях в зависимости от материала подложки и температуры:

- β-Ta осаждался на меди и стали 3 при температурах не выше 950 К, а на остальных подложках (за исключением углеродных) при температурах не выше 1000К. Наиболее толстые слои (до 30 мкм) получены на вольфраме и сталях;
- Смесь фаз (β+α) формировалась в интервале 950–1023 К, причем в первые 1,5 – 2 часа осаждался β-Ta, при более длительном осаждении в наряду с β-Ta осаждался α-Ta;
- α-Ta формируется при температурах выше 1023 К на большинстве подложек. Исключение составляют углеродные подложки (α-Ta осаждается во всем диапазоне используемых температур, ниже 1023 К с примесью карбидов тантала) и сталь 3 (α-Ta осаждается уже при ~ 923 К при индукционном нагреве);
- Показано, что примеси углерода в реакционной смеси способствуют стабилизации α-фазы при более низких температурах (до 1023 К), а полный твердофазный переход β-Ta → α-Ta в покрытии достигается отжигом при 1273 К в течение 30 минут.

4) Установлена корреляция между морфологией и фазовым составом покрытий. На начальной стадии осаждения покрытий формировалась слабо ориентированная

мелкокристаллическая структура. С ростом продолжительности осаждения плотность упаковки кристаллитов возрастает, что приводит к их срастанию и конкурентному росту с преимущественной ориентацией по нормали к поверхности. В покрытиях β -Ta формируются кристаллиты округлой формы, в двухфазных покрытиях $\beta + \alpha$ кристаллиты ориентировались по нормали к поверхности и имели ребра, в покрытиях α -Ta наблюдались пирамидальные граненые структуры.

5) Выявлено существенное влияние способа нагрева на скорость осаждения. При резистивном нагреве (реактор с «горячими стенками») скорость осаждения покрытий в 2-3 раза выше (до 16 мкм/ч для α -Ta на Cu), чем при индукционном нагреве, что связано с термической активацией реагентов и образованием более активной формы $TaBr_3$ из-за предварительного нагрева паров в объёме реакционной зоны. Индукционный нагрев (реактор с «холодными стенками») позволяет получать более чистые покрытия при высоких температурах, но с меньшей скоростью.

6) При осаждении покрытий в стальной трубе зафиксировано образование интерметаллидных фаз Fe_2Ta , $FeTa$ в результате газотранспортного переноса материала трубы на подложку, что может использоваться для направленной модификации состава (легирования) покрытий. В то же время, в процессе осаждения покрытий в кварцевой трубе на границе «покрытие-подложка» фазы Fe_2Ta , $FeTa$ не формировались, несмотря на высокую термодинамическую вероятность данного процесса, как показано в п. 3.3 гл. 3. Это обусловлено, вероятнее всего, низкой скоростью твердофазного взаимодействия элементов подложки (Fe) и покрытия (Ta) в условиях осаждения.

5.5. Осаждение покрытий карбида тантала в установке ЭУ-ЛП

Методика осаждения покрытий [500]

Осаждение покрытий карбида тантала осуществлялось с помощью восстановления смеси паров $TaBr_5$ и CCl_4 парами кадмия. Процесс проводился в установке ЭУ-ЛП, общая схема которой описана в п. 4.7. Реакционная зона, использованная для синтеза карбидных покрытий, представлена на рисунке 5.11, а общий вид реактора на рисунке 4.12.

Пары реагентов доставлялись в реакционную камеру потоками газов-носителей по отдельным каналам, что предотвращало их преждевременное взаимодействие. Смешение газовых потоков происходило непосредственно вблизи нагретой подложки, инициируя реакцию образования покрытия. Насыщение газов-носителей парами реагентов осуществлялось в испарителях (рис. 5.11). Из верхнего испарителя подавали пары $TaBr_5$ при температурах выше 423 К. Из нижнего испарителя подавались пары Cd при температурах выше 723 К. Пары CCl_4 поступали из внешнего испарителя (рис. 4.5 а, б) по среднему каналу. Нагрев испарителей и подложек обеспечивался резистивными спиральными нагревателями (нагреватели на рис. 5.11 не показаны). Реакционная камера была выполнена в виде кварцевой трубки, ограничивающей поток реагентов в зоне образца, что соответствовало схеме реактора с «горячими стенками».

В качестве газа-носителя использовался гелий марки 6.0 с общим содержанием примесей не более 10^{-4} масс. % ($H_2 < 10^{-5}$, $N_2 < 2 \times 10^{-5}$, O_2 , Ar , CO_2 , $CO < 10^{-5}$, углеводороды $< 10^{-5}$, $Ne < 10^{-5}$, вода $< 3 \times 10^{-5}$ масс. %). Исходный пентабромид тантала содержал примесь ниобия ($< 0.1\%$). Тетрахлорид углерода CCl_4 был очищен от примесей и содержал 0,01 масс. %. Содержание примесей в кадмии не превышало 0,06 масс.% в том числе $Fe < 0,004\%$, $Cu < 0,015\%$, $Pb < 0,03\%$, $Zn < 0,005\%$ масс.

Покрытия осаждались на полированные подложки ($R_a \sim 1,6$). Образцы $\varnothing 12 \times 5$ мм или $10 \times 10 \times 1$ мм были изготовлены из молибдена ($\sim 99,99$ масс. %), стали 12X18H10T ($Fe67Cr18Ni11Mn2Ti0.8Si0.8Cu0.23C0.12S0.02P0.03$ масс. %), сплава на основе никеля ЖС6У-ВИ ($Ni59Cr11Co9W9Al6Ti2Mo2Nb1$ масс. %). Дополнительно использовались образцы из стали 12X18H10T, Mo и W, предварительно покрытые слоем тантала.

В реакционной зоне поддерживался определенный концентрационный поток реагентов из испарителей C_i (моль/ч) за счет установки необходимых скоростей потоков газов и давлений насыщенных паров каждого реагента, в соответствии с уравнениями 4.1 и 4.2 (п. 4.7). Давления насыщенных паров $TaBr_5$, CCl_4 и кадмия задавались температурой испарения в соответствии с зависимостью $p_i = f(T)$. Для используемых реагентов зависимости приведены в п. 1.5.4 главы 1.

Режимы осаждения выбирались на основе результатов термодинамического анализа системы « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ », представленных в п. 3.4. Согласно результатам анализа формирование монокарбида тантала TaC_y ($y = 0.815 \div 1$) термодинамически возможно в интервале температур $840 \div 1100$ К. При температурах ниже 840 К

возможно осаждение примеси хлорида кадмия. Согласно расчётам, максимальная степень превращения тантала в монокарбид $\sim 0,6$ достигается при небольшом избытке тантала в реакционной смеси при соотношении Ta / C в диапазоне $1.5 \div 2$. В связи с этим, экспериментальная температура осаждения поддерживалась в диапазоне 950–1000 К, а соотношение реагентов подбиралось таким образом, чтобы обеспечить формирование фазы TaC с минимальным содержанием непрореагировавшего кадмия в продуктах (табл. 5.6).

Покрытия карбида тантала были успешно синтезированы на всех типах используемых подложек. Анализ результатов в данном разделе проводится не по типу материала подложки, а по продолжительности осаждения. Такой подход был выбран [501] для того, чтобы выявить особенности формирования покрытия на начальной стадии роста (30 мин) и в режиме стабильного роста (60–240 мин).

Таблица 5.6 – Условия осаждения карбидов тантала.

Параметр осаждения*	Реагенты		
	TaBr ₅	Cd	CCl ₄
p_i , Па	533 – 933	1066 – 1600	1466 – 1866
G_i , мл/сек	2 – 5	3 – 8	0.3 – 1
$C_i \cdot 10^{-3}$, моль/ч	1.7 – 2.5	2.4 – 4.6	0.6 – 3.1
Время осаждения t , час	0.5 – 4		
Ta / Cd / C	1 / (1 ÷ 2) / (0.5 ÷ 1.2)		

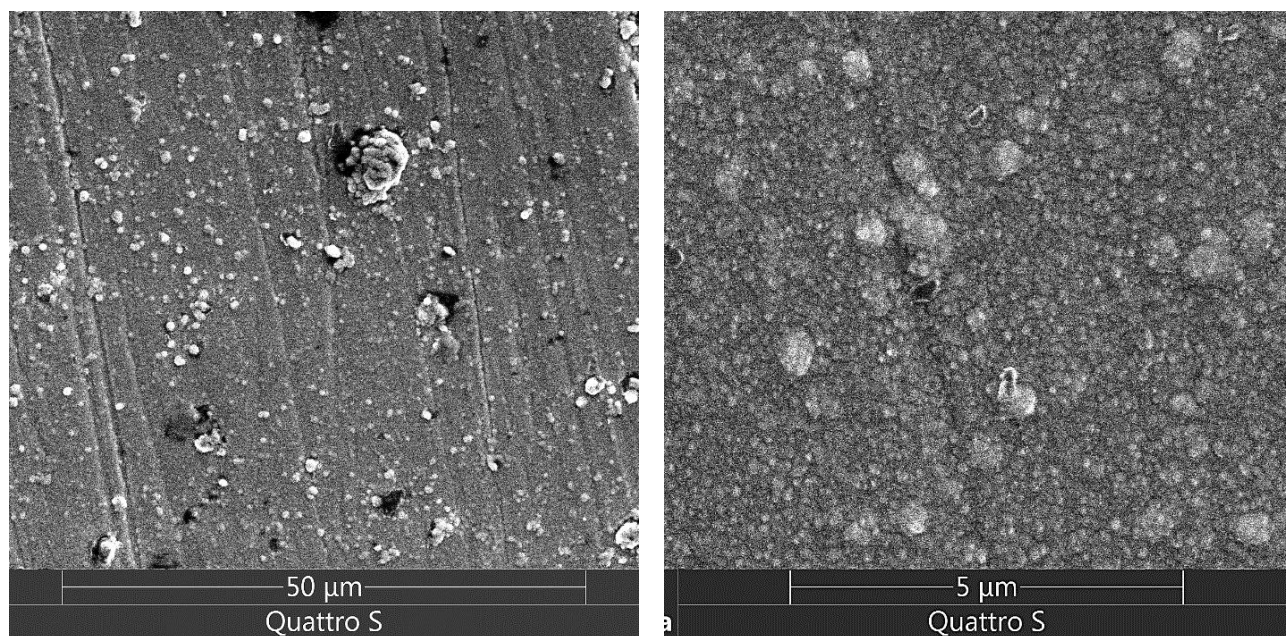
* p_i , G_i , C_i – параметры ур. 4.1 и 4.2, Ta / Cd / C – соотношение элементов в смеси.

Покрытия карбида тантала при продолжительности осаждения 30 мин

На подложках из молибдена покрытия карбида тантала, полученные при продолжительности осаждения 30 минут, были однородными по всей площади подложки. Однако на их поверхности наблюдалась реплика микронеровностей (царапин), оставшихся после механической полировки подложки (рис. 5.43, а, б).

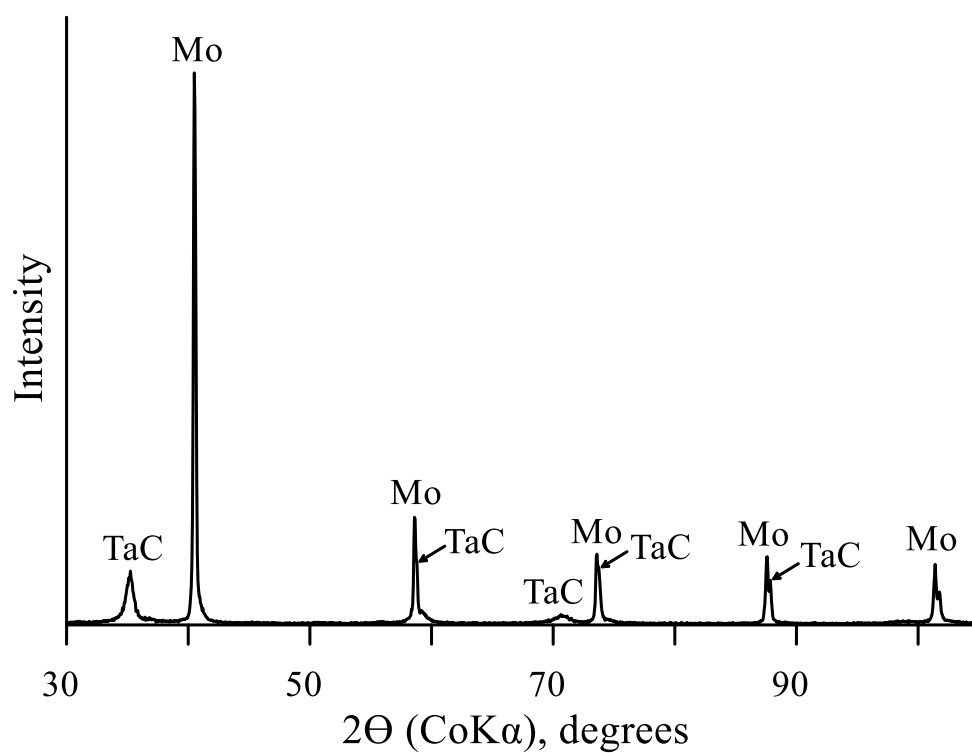
Морфология поверхности характеризовалась мелкими кристаллитами (менее 500 нм) с небольшим количеством агломератов. На дифрактограмме (рис. 5.43, в) интенсивность рефлексов от молибденовой подложки превосходила интенсивность пиков, покрытия монокарбида тантала, что свидетельствовало о его малой толщине.

Толщина покрытий не превышала 2 мкм, что меньше, чем на других исследованных материалах. В энергодисперсионном спектре, снятом с участка, показанного на рис. 5.43, б, наиболее интенсивные линии соответствовали молибдену; линии тантала, углерода и примесного кислорода имели существенно меньшую интенсивность.



a

б



в

Рис. 5.43 – Покрытие карбида тантала на молибдене (30 мин. осаждения):

a), б) – SEM, в) РФА.

РФЭС-спектр C1s покрытия карбида тантала на молибдене (рис. 5.44, *a*) имеет два пика. Один с энергией связи 283 эВ соответствует связям углерод-металл в карбидоподобных структурах, второй с энергией связи 284.8 эВ – связям С-С в графитоподобных структурах. В спектре Ta4f_{7/2} (рис. 5.44, *b*) на глубине 25 нм положение максимума пика 23 эВ, а у эталонного образца тантала максимум 21.8 эВ. Такое положение максимума свидетельствует об образовании карбида тантала [502].

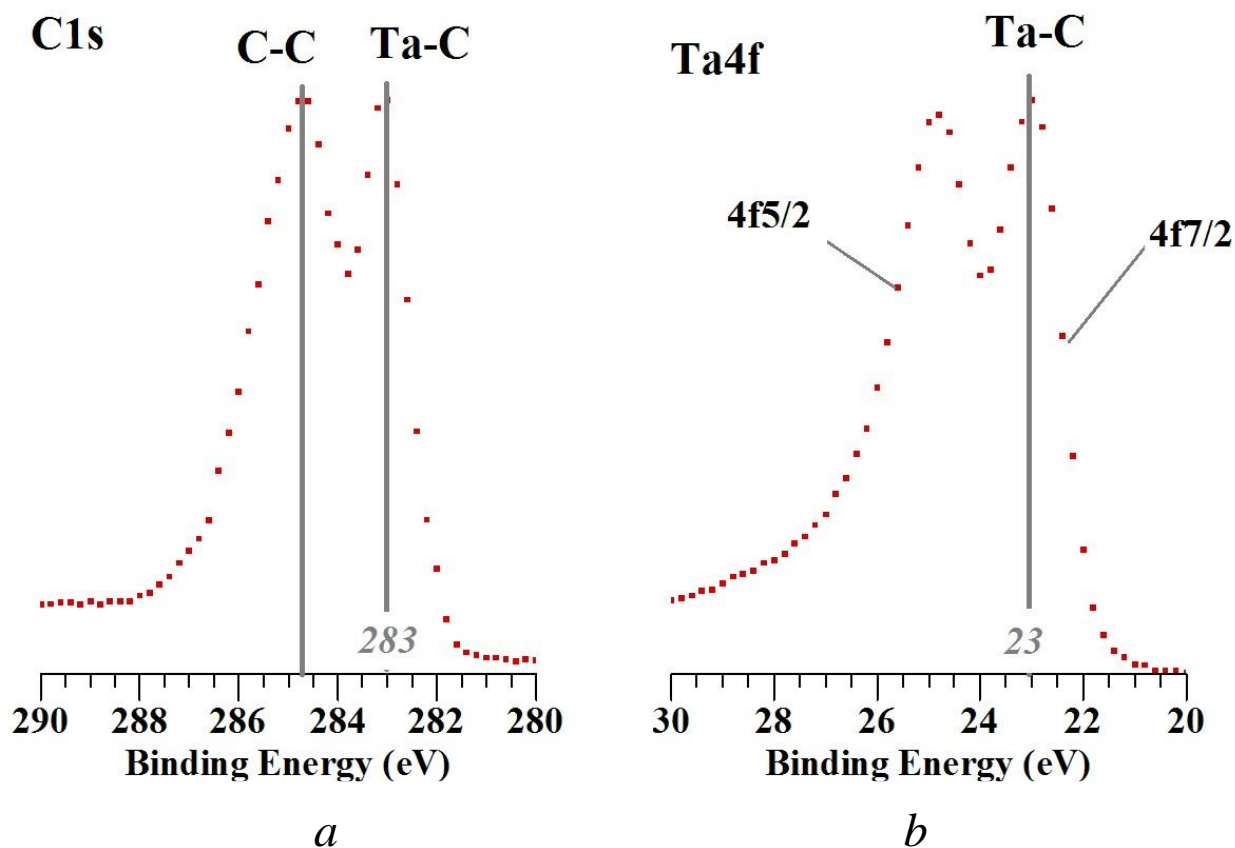


Рис. 5.44 – РФЭС спектры *a*) C1s и *b*) Ta4f на глубине 25 нм покрытия карбида тантала на молибдене.

Количественный анализ РФЭС-спектров C1s и Ta4f_{7/2} показал, что на глубине 25 нм формировался нестехиометрический карбид тантала (табл. 5.7) состава TaC_{1-x} с $x \leq 0,17$. При этом лишь небольшая доля углерода находилась в виде связей С-С. Было обнаружено, что на глубине 5 нм атомное соотношение Ta/C составляло $\sim 26/53$, в то время как на глубине 25 нм оно приближалось к $\sim 43/45$ (табл. 5.7). Повышенное содержание углерода в приповерхностных слоях, вероятно, было связано с адсорбцией и разложением остаточных паров CCl₄, подача которых при завершении процесса осаждения прекращалась в последнюю очередь. Концентрация примесного кислорода

в покрытии снижалась с увеличением глубины травления (табл. 5.7), что указывало на его преимущественно адсорбционное происхождение (из атмосферы при хранении и исследовании), а не на захват в процессе осаждения.

Таблица 5.7 – Относительное содержание элементов (ат.%) в покрытиях на разных подложках на глубинах 5 и 25 нм (в скобках).

Образец/время осаждения (мин)	Ta/C, 5 нм	Ta/C, 25 нм	Cr,	Fe	Ni	O
Mo/30	26/53	43/45	-	-	-	21 (12)
ЖС6/30	18/61	35/45		2 (4)	-	19 (16)
12Х18Н10Т/30	18/74	36/54	0 (2)	-	-	8 (8)
Mo/60	39/47	44/48	3 (4)	3 (1)	-	7 (3)
ЖС6/60	43/44	51/39	-	-	5 (6)	8 (3)
ЖС6/240	30/57	46/46	2 (2)	1 (1)	1 (1)	8 (4)

На подложках из сплава ЖС6У-ВИ покрытия, полученные при продолжительности осаждения 30 минут, не имели реплик от следов механической обработки подложки (рис. 5.45, а, б). Интенсивность рентгеновских пиков от покрытия ТаС была больше, чем от подложки (рис. 5.45, в), что коррелировало с данными энергодисперсионного анализа (высокая интенсивность пиков Та и С). Морфология поверхности характеризовалась мелкими кристаллитами, местами объединенными в агломераты диаметром до 1,5 мкм (рис. 5.45, б). Толщина покрытий была немного больше (~ 3 мкм), чем на молибдене, что сделало более заметными коалесценцию и агломерацию кристаллитов.

Анализ РФЭС-спектров (C1s и Ta4f_{7/2}) покрытий на сплаве ЖС6У-ВИ показал, что на глубине 5 нм углерод преимущественно находится в свободном состоянии и связан только С-С связями, а доля карбидных связей С-Та невелика. Соотношение Та/С на глубине ~5 нм составляет ~ 18/61. На глубине 25 нм число С-С связей уменьшается, а доля тантала Та/С растет ~ 35/45 (табл. 5.7). На этой глубине формируется карбид тантала ТаС_{1-х} с $x \leq 0,17$, также как в покрытии на молибдене. Подобно покрытиям на молибдене, поверхностные слои обогащены углеродом, а содержание примесей (кислорода и железа) убывает по мере увеличения глубины анализа.

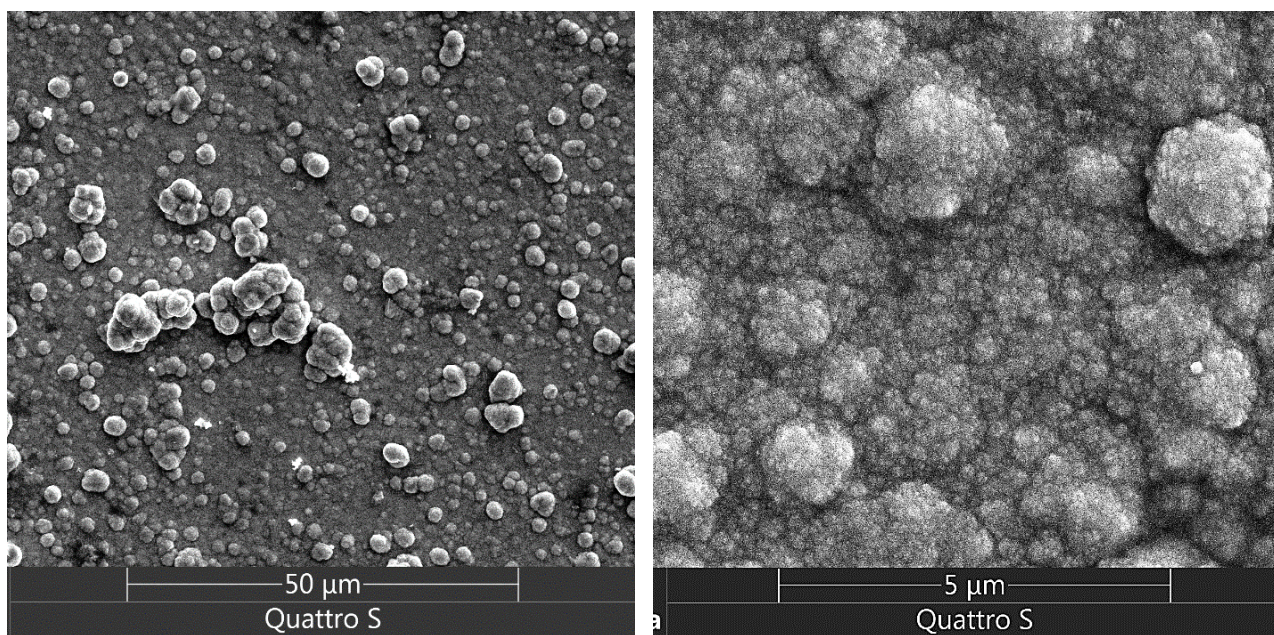
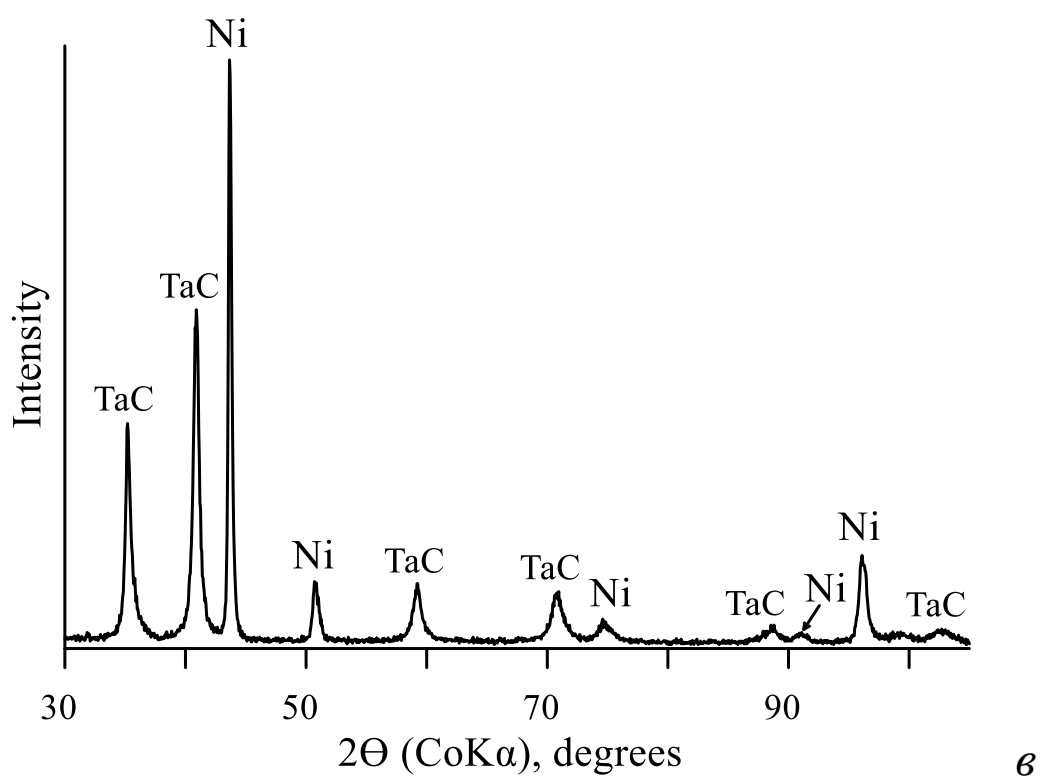
*a**б*

Рис. 5.45 – Покрытие карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ (осаждение 30 мин):

a), б) – SEM, в) РФА, г) РФА.

На подложках из стали 12X18H10T покрытия карбида тантала, полученные при продолжительности осаждения течение 30 минут, также не имели следов механической

шлифовки (рис. 5.46, *a*). Толщина сформированных покрытий была больше, чем на молибдене, но несколько меньше, чем на сплаве ЖС6У-ВИ.

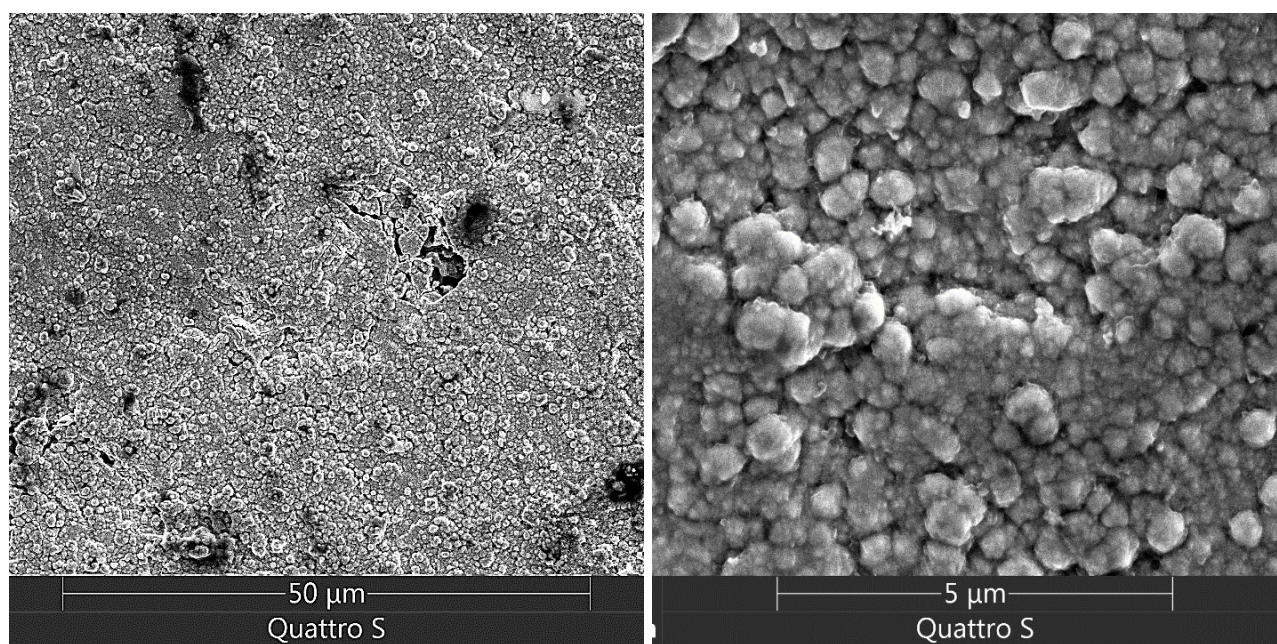
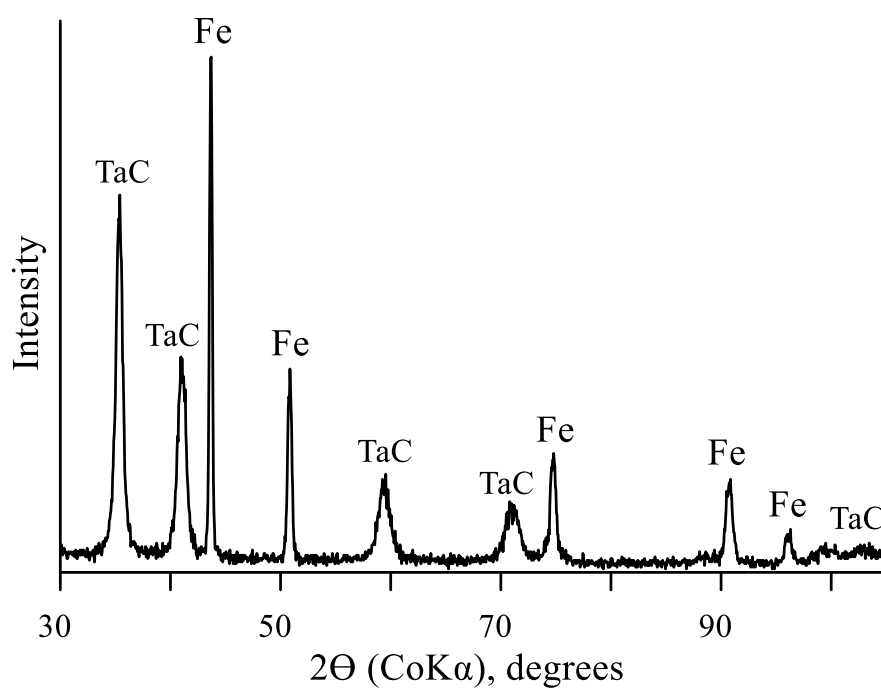
*a**б**в*

Рис. 5.46 – Покрытие карбида тантала на стали 12Х18Н10Т (осаждение 30 мин):

a), *б*) – SEM, *в*) РФА.

В процессе осаждения формировалась плотная упаковка агломерированных кристаллитов диаметром до 0,5 мкм, для которых был характерен рост, близкий к

нормальному относительно поверхности подложки (рис. 5.46, б). Интенсивность рентгеновских дифракционных пиков TaC была сопоставима с интенсивностью пиков от подложки (рис. 5.46, в), что характерно для относительно тонких покрытий.

Из анализа C1s РФЭС-спектров покрытий на 12Х18Н10Т следует, что на глубине 5 нм и на глубине 25 нм связей С-С больше, чем связей С-Ta. Тем не менее, как и на подложках молибдена и ЖС6У-ВИ, количество С-С связей с глубиной падает, а связей С-Ta растет. Стехиометрия карбида тантала TaC_{1-x} на глубине 25 нм составила $x \leq 0,17$, что совпадало с составом покрытия на молибдене. При этом соотношение Ta/C на глубине 5 нм составляло $\sim 18/74$, а на глубине 25 нм соотношение Ta/C $\sim 36/54$ (табл. 5.7). В покрытии также были обнаружены примеси кислорода (до 8 ат. %) и хрома (до 2 ат. %), присутствие которых было обусловлено особенностями проведения процесса осаждения и последующего анализа образцов (табл. 5.7).

Покрытия карбида тантала – осаждение более 30 мин

На молибдене при осаждении 1 час формировались покрытия карбида тантала толщиной не более 4 мкм. Как и в покрытиях, полученных в течение 30 минут, поверхность имела однородную мелкокристаллическую структуру с небольшим количеством агломератов (рис. 5.47 а, б). Несмотря на двукратное увеличение толщины по сравнению с покрытиями, полученными за 30 мин, на поверхности по-прежнему наблюдалась реплика следов механической обработки подложки.

На дифрактограмме (рис. 5.47, в) интенсивность пиков молибденовой подложки оставалась выше интенсивности пиков покрытия монокарбида тантала. Соотношение интенсивностей рентгеновских пиков (002) и (111) TaC составило $\sim 2,3$, что значительно превышало стандартное значение ($\sim 0,6$) и свидетельствовало о формировании текстуры в покрытии.

Анализ C1s и Ta4f_{7/2} РФЭС-спектров показал, что на глубине 5 нм соотношение Ta/C составляло 39/47. Это немного больше, чем в покрытии на молибдене, осажденном в течение 30 минут (Ta/C = 26/53, табл. 5.7). На глубине 25 нм соотношение Ta/C близко к единице, как и в покрытиях на молибдене, осажденных в течение 30 минут. Также на глубине 25 нм был идентифицирован карбид тантала нестехиометрического состава TaC_{1-x} с $x \leq 0,17$ и небольшая доля углерода, имеющего С-С связи. Содержание примесей в покрытии уменьшалось с глубиной (табл. 5.7).

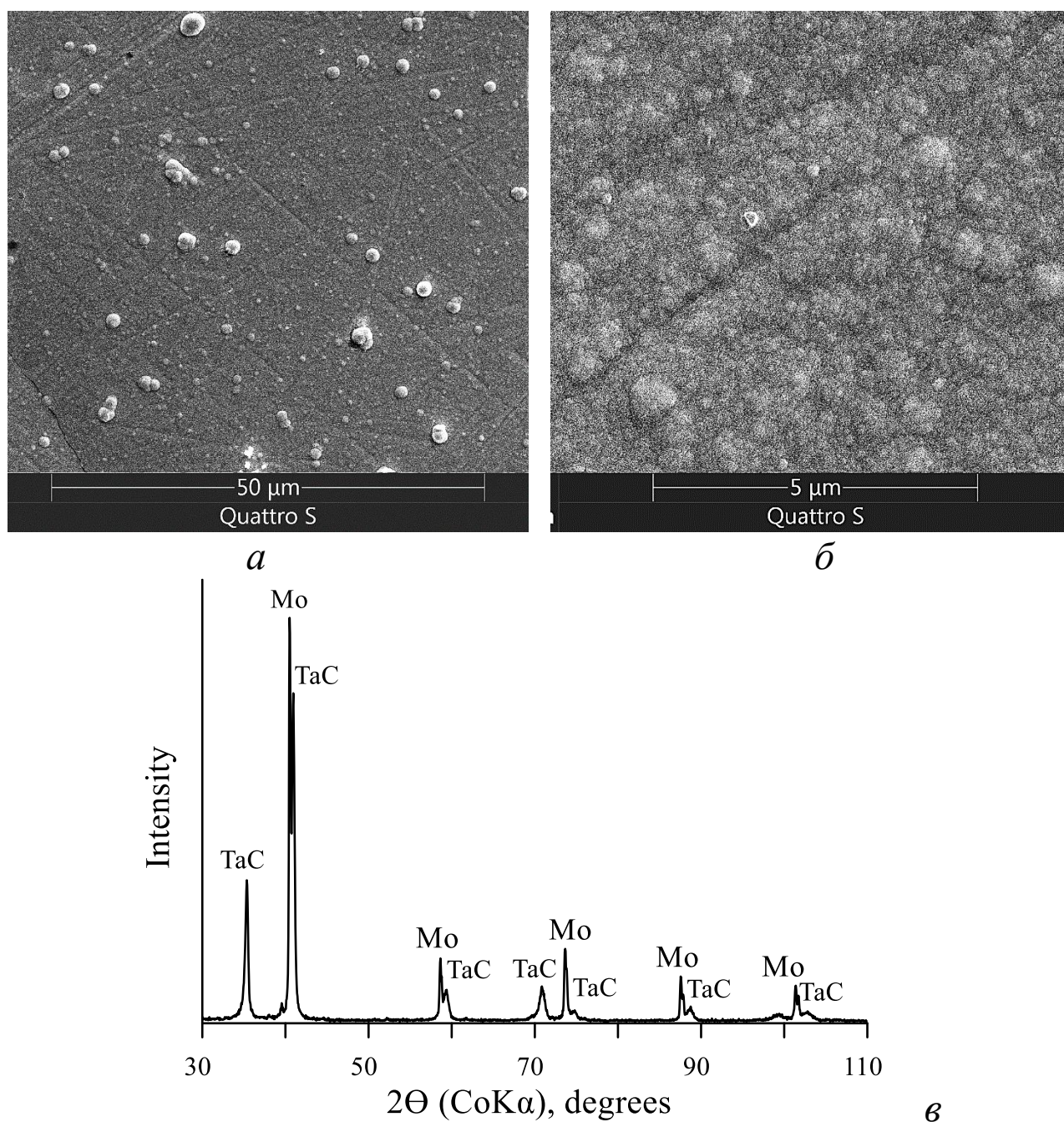


Рис. 5.47 – Покрытие карбида тантала на молибдене (1 час осаждения):

a), б) – SEM, в) РФА.

На молибдене при осаждении 2 часа покрытия карбида тантала формировались в виде V-образных столбчатых кристаллов, которые росли перпендикулярно поверхности подложки (рис. 5.48, *a, б*), что характерно для CVD покрытий, получаемых при относительно невысоких температурах. Кристаллы имели равноосную форму в осях, параллельных поверхности нанесения, и сферическое закругление на вершинах в направлении роста. Такой «нормальный» рост наблюдался на всех используемых подложках при увеличении времени осаждения. Как отмечалось

в п. 1.3.1, рост столбчатых кристаллов обусловлен геометрическим отбором, при котором кристаллы, ориентированные перпендикулярно подложке, растут быстрее остальных и по достижении определенной высоты срастаются, подавляя рост кристаллов иных кристаллографических ориентаций.

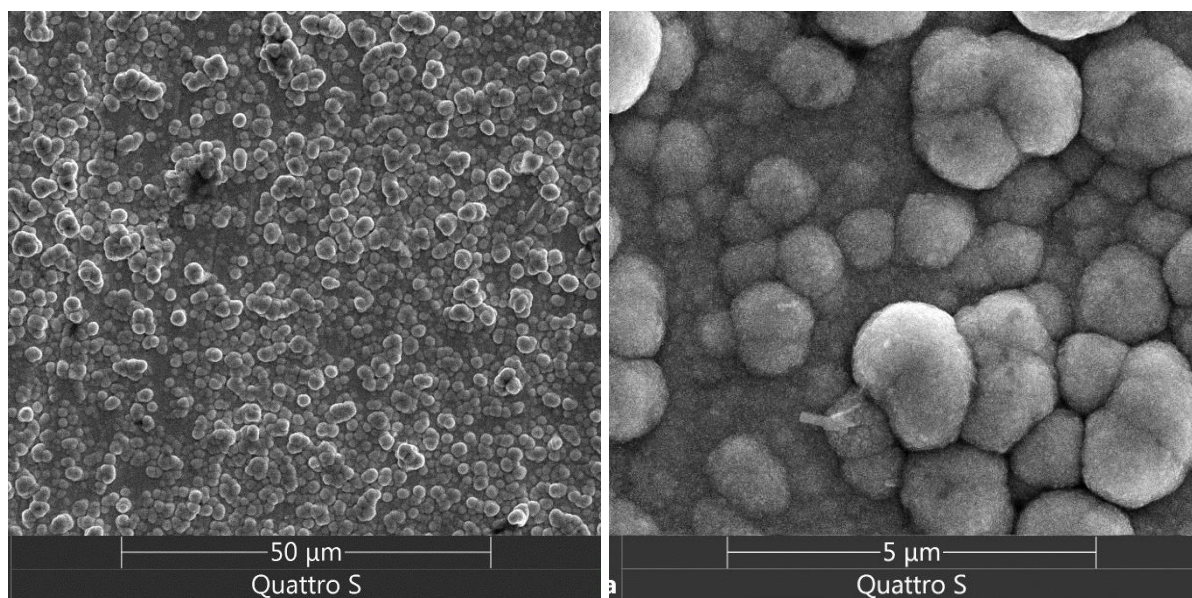
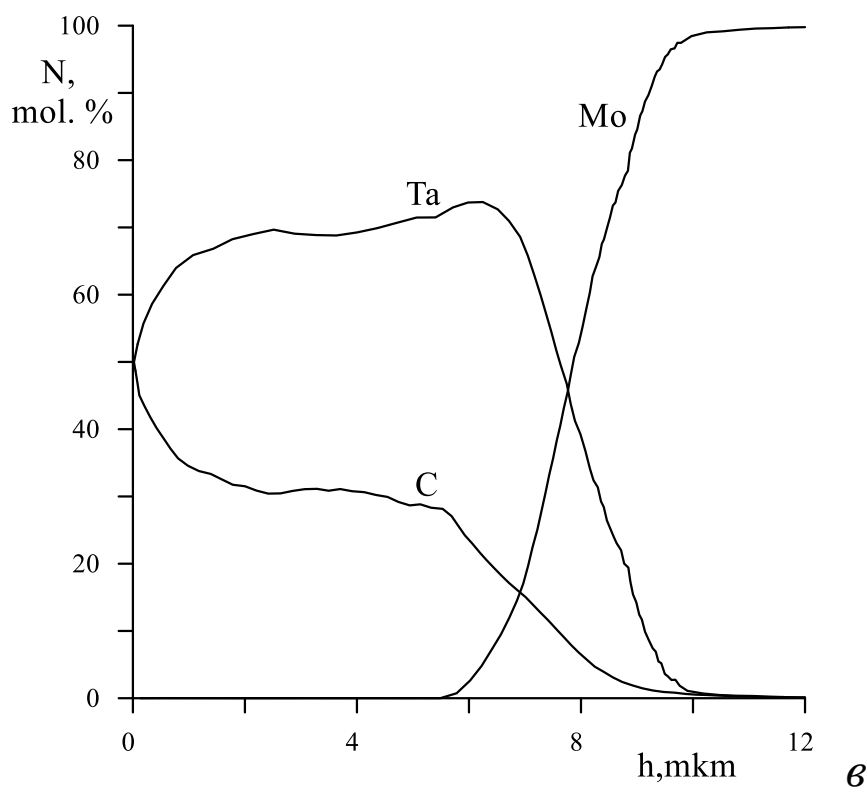
*a**б*

Рис. 5.48 – Покрытие карбида тантала на молибдене (2 часа осаждения):

a), б) – SEM, в) GDA.

РФЭС-анализ показал, что вблизи поверхности (на глубине 5 нм и 25 нм) соотношение Ta/C было приблизительно равно единице (табл. 5.7), а карбид тантала имел состав TaC_{1-x} с $x \leq 0.17$. Послойный анализ распределения элементов (рис. 5.48, в) позволил установить, что толщина карбидного слоя составляла примерно 9 мкм. При этом, исходя из соотношения элементов, среднее значение x в формуле TaC_{1-x} составляло $\sim 0,58$, что указывало на более высокое содержание тантала в покрытии по сравнению с данными РФЭС и соответствовало составу, близкому к карбиду Ta_2C . На границе раздела «покрытие–подложка» был сформирован диффузионный слой толщиной ~ 3 мкм (в интервале глубин от 6 до 10 мкм), содержащий тантал и углерод в молибденовой матрице. Средняя скорость осаждения покрытия v_2 составляла $\sim 4,5$ мкм/ч.

На сплаве ЖС6У-ВИ при осаждении 1 час покрытия карбида тантала также формировались в виде V-образных столбчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно подложке, со сферическим закруглением вершин диаметром до 1,5 мкм в поперечнике (рис. 5.49 а, б). Толщина покрытий составляла примерно 4 мкм.

Реплики от следов механической обработки подложки отсутствовали. На рентгеновской дифрактограмме, (рис. 5.49 в), присутствовали пики монокарбида тантала и менее интенсивные пики, принадлежащие материалу подложки.

РФЭС-анализ покрытий на сплаве ЖС6У-ВИ выявил те же закономерности в распределении элементов на глубинах 5 нм и 25 нм, что и в покрытии на молибдене. Соотношение Ta/C (табл. 5.7) незначительно возрастало с глубиной, и на глубине 25 нм карбид тантала имел состав TaC_{1-x} с $x \leq 0,17$. Верхние слои покрытия содержали до 6 ат.% никеля, который, вероятно, диффундировал из материала подложки.

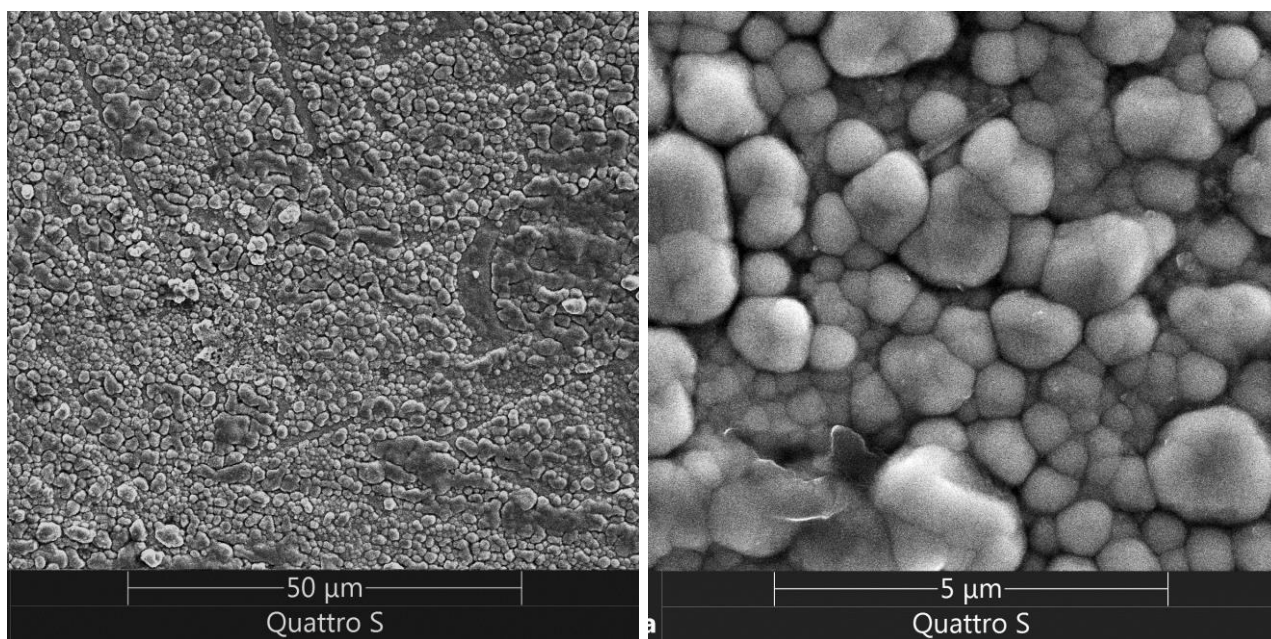
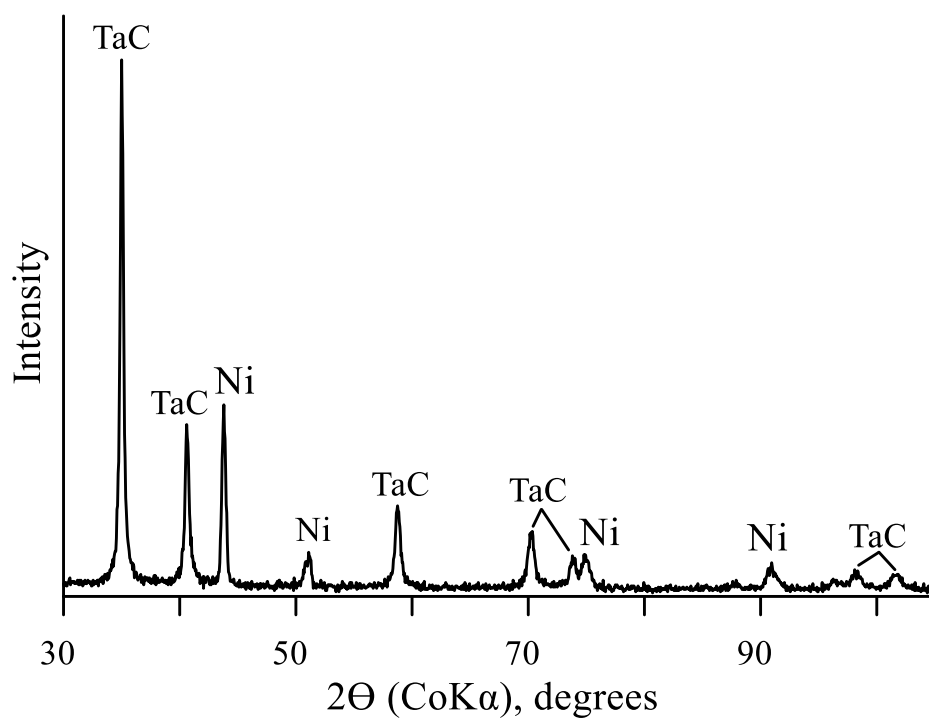
*a**б**в*

Рис. 5.49 – Покрытие карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ (1 час осаждения):
a), б) – SEM, в) РФА.

На сплаве ЖС6У-ВИ при осаждении 4 часа наблюдалось отслоение верхних слоев покрытия без видимого повреждения нижележащих слоев (рис. 5.50, *a, б*). Наряду с V-образными зёрнами в покрытии фиксировалось образование значительного количества мелкокристаллической фазы, предположительно являющейся продуктом вторичной кристаллизации.

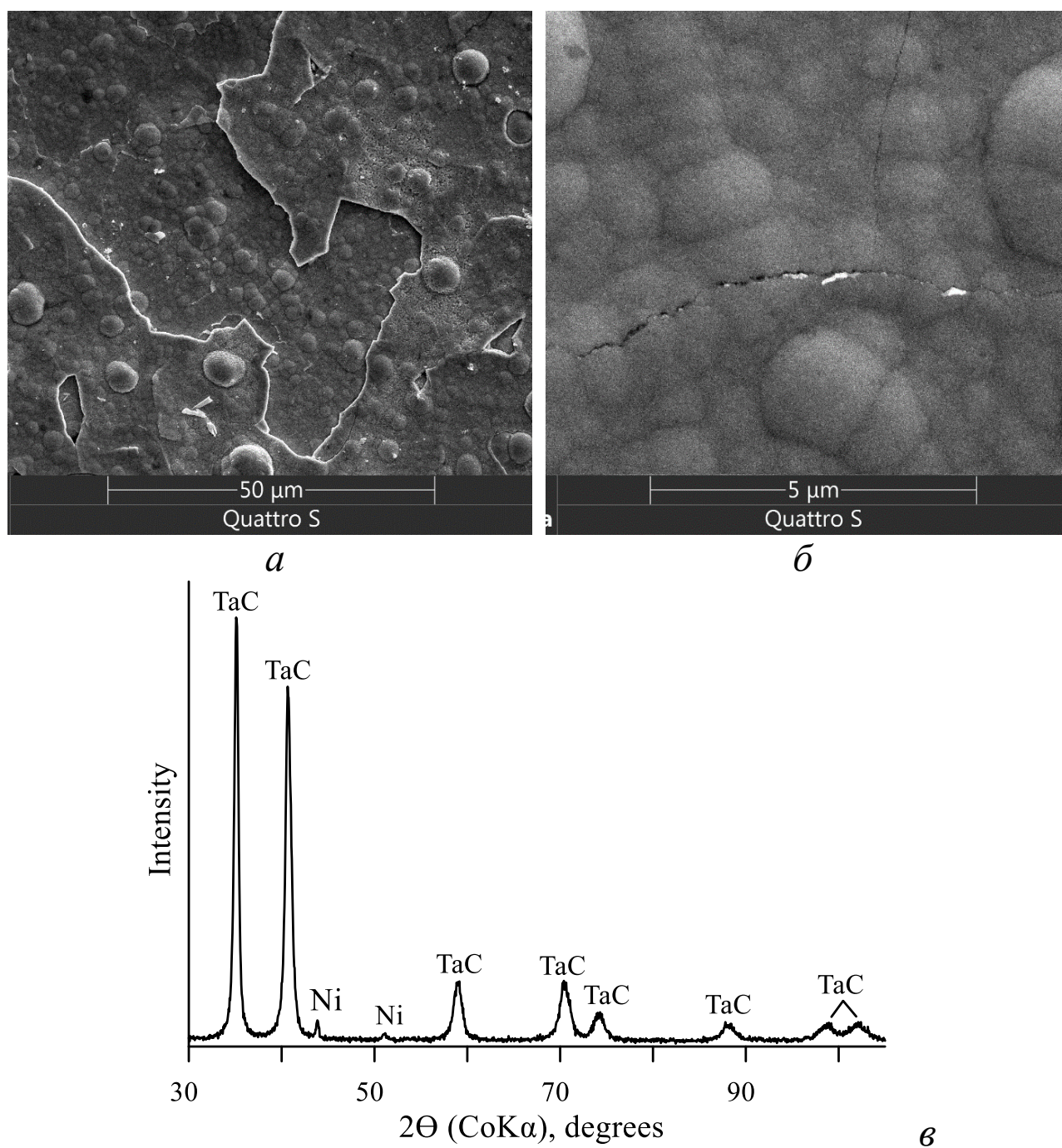


Рис. 5.50 – Покрытие карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ (4 часа осаждения):
a), б) – SEM, *в)* РФА.

Рентгенографический анализ подтвердил наличие в покрытии фазы монокарбида тантала (рис. 5.50, в). Высокая толщина покрытия обуславливала лишь слабые рефлексы от материала подложки на дифрактограмме.

Покрытие карбида тантала не отслаивалось, если продолжительность осаждения не превышала ~ 2,5 часов. Послойный анализ показал (рис. 5.51), что толщина покрытия при осаждении 2 часа была примерно $h_2 \sim 11$ мкм, при этом конденсационный слой карбидов занимал $h_1 \sim 8$ мкм, а диффузный слой $h_3-h_1 \sim 5$ мкм.

Соответственно, средняя скорость осаждения такого покрытия была $v_2 \sim 5,5$ мкм/ч. Относительное содержание тантала в покрытии в среднем превышало стехиометрическое и существенно изменялось по глубине: оно возрастало до глубины 5 мкм, после чего следовало его уменьшение.

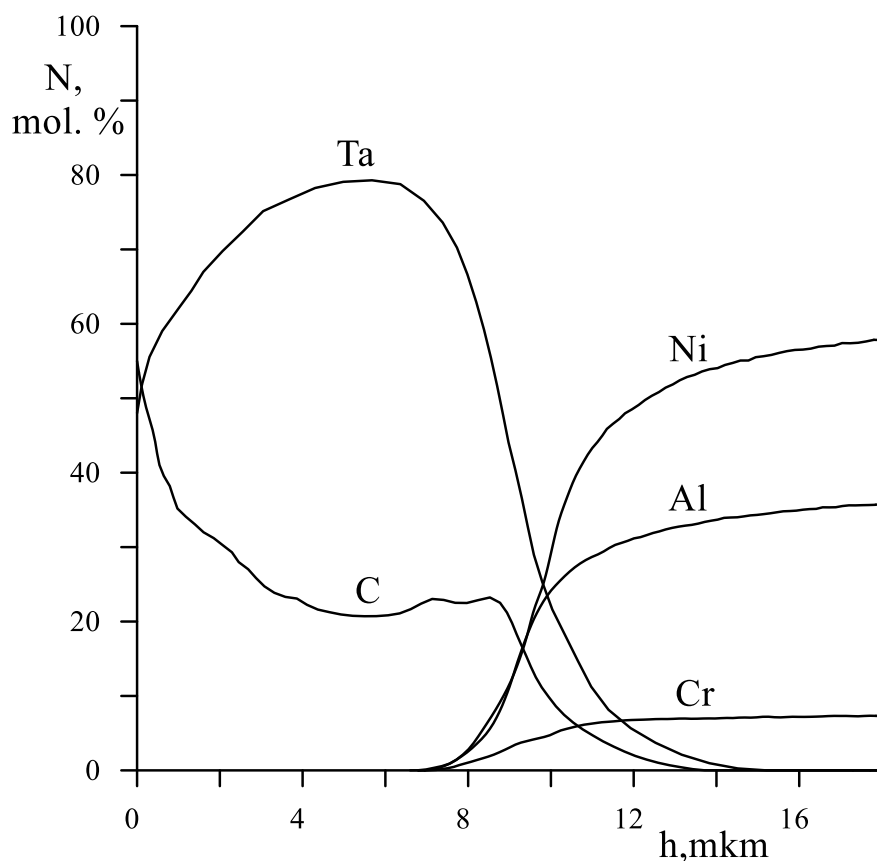


Рис. 5.51 – Послойный GDA анализ покрытия карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ (2 часа осаждения).

На стали 12X18H10T при осаждении 1 час покрытия карбида, аналогично покрытиям на сплаве ЖС6У-ВИ (рис. 5.49, а, б), формировались, в основном, в виде V-образных столбчатых кристаллов (рис. 5.52, а, б).

Толщина покрытий составляла около 5 мкм. Фазовый анализ выявил наличие в покрытии не только монокарбида TaC, но и фазы Ta₂C (рис. 5.52, в). материале подложки также были зафиксированы две фазы: γ Fe и α Fe, которые могли существовать в виде твердых растворов.

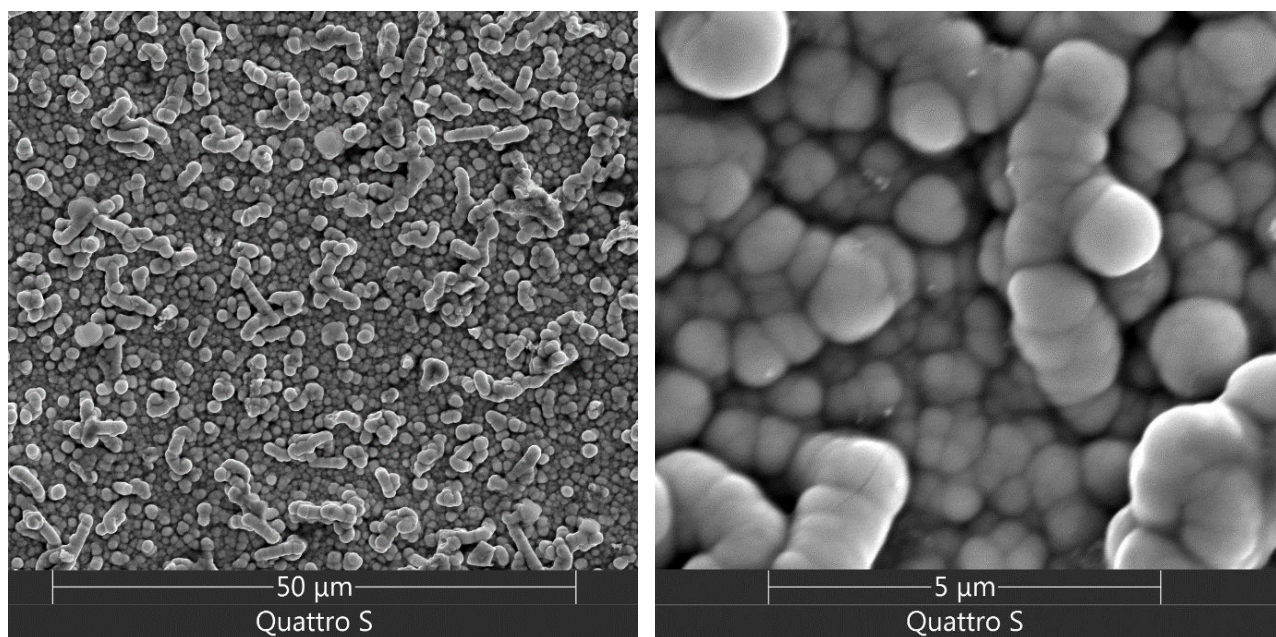
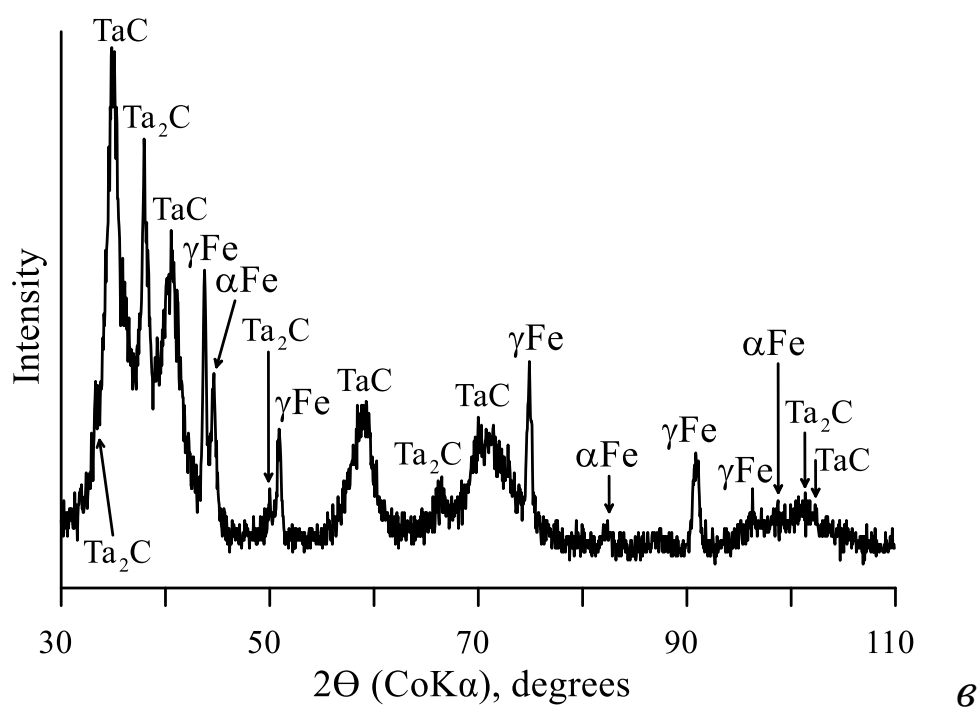
*a**б**в*

Рис. 5.52 – Покрытие карбида тантала на стали 12X18H10T (1 час осаждения):

a), б) – SEM, в) РФА.

На стали 12X18H10T при осаждении 2 часа наблюдалось отслаивание покрытий (рис. 5.53). Характер отслаивания был подобен тому, что фиксировался для покрытий на ЖС6У-ВИ после 4 часов осаждения (рис. 5.50, *a, б*). Наряду с V-образными зёрнами отмечалось образование большого количества мелкокристаллической фазы. Уширение рентгеновских линий (рис. 5.52, *в*) позволяет предположить

образование в покрытии мелкокристаллической аморфоподобной фазы уже при продолжительности осаждения 1 час.

Толщина покрытия h_2 составляла ~ 13 мкм (скорость осаждения $v_2 \sim 6,5$ мкм/ч), карбидный слой h_1 составлял ~ 8 мкм, а диффузная область $h_3-h_1 \sim 11$ мкм (рис. 5.53, б). Стехиометрический состав TaC в карбидном слое не достигался даже в приповерхностной области. Покрытия содержали примеси железа, причем его содержание в слое карбидов было довольно высоким до $\sim 5\%$.

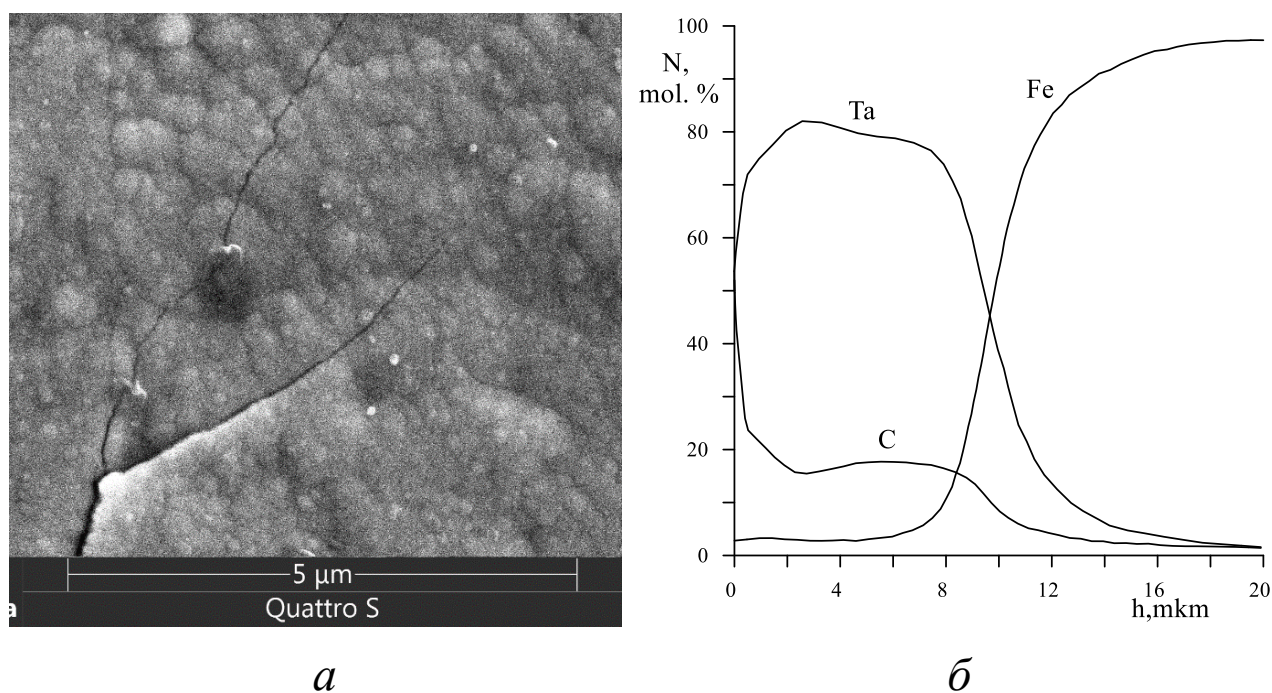


Рис. 5.53 – Покрытие карбида тантала на стали 12X18H10T (2 часа осаждения):

а) SEM, б) GDA.

Покрытия карбида тантала на вольфраме с промежуточным слоем тантала осаждались при температуре 973 К с использованием резистивного нагрева (рис. 5.54). На первом этапе, согласно методике, описанной в п. 5.4, формировался подслой β -фазы тантала. После его осаждения в реакционную смесь в течение 60 минут дополнительно вводился CCl_4 , что приводило к формированию поверхностного слоя карбида тантала. Общая толщина полученного двухслойного покрытия составляла ~ 9 мкм, а средняя скорость осаждения v_2 достигала $\sim 5,4$ мкм.

Закономерности осаждения слоев тантала и карбида тантала, а также структура покрытий были аналогичны тем, что наблюдались на молибденовых подложках в

близких условиях осаждения. Однако фазовый анализ показал в покрытии наличие не только фаз TaC и Ta, но и дополнительно Ta₂C (рис. 5.54, а).

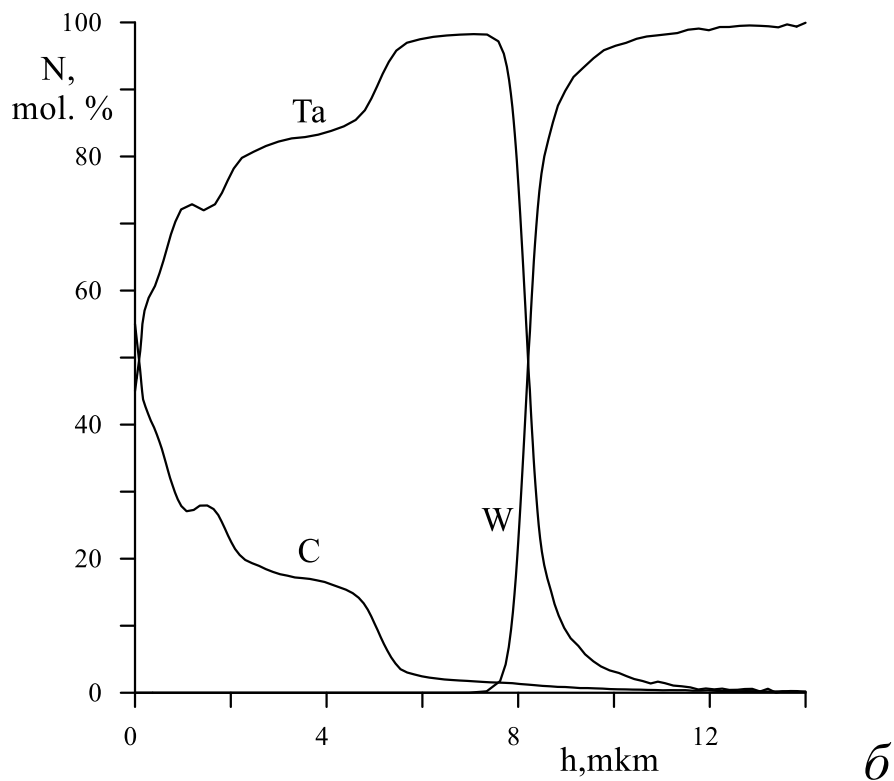
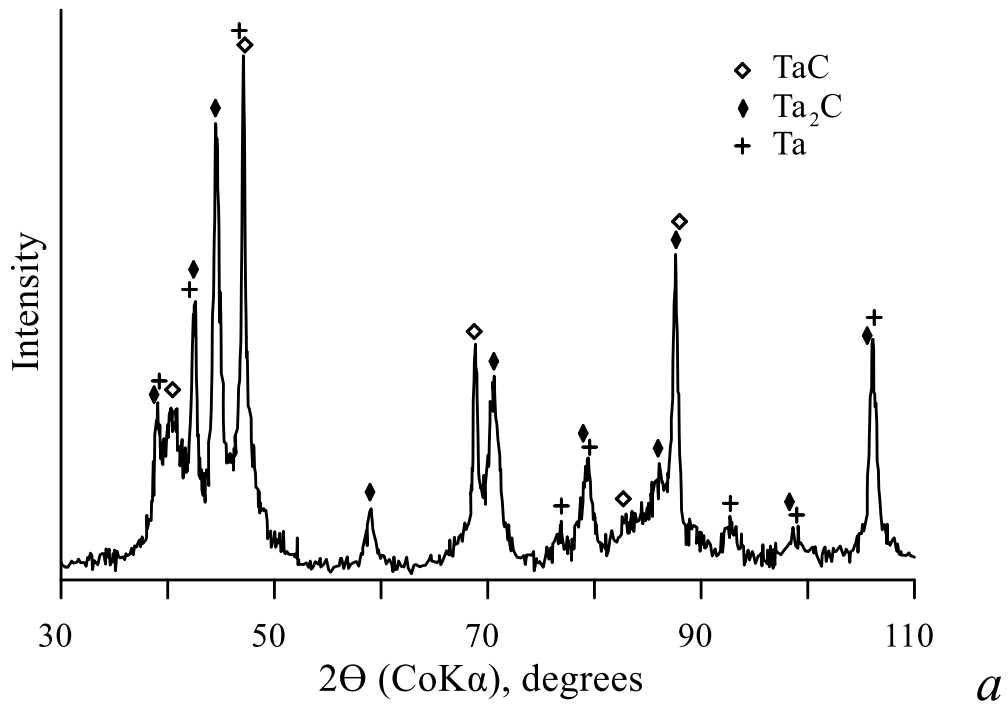


Рис. 5.54 – Покрытие карбид тантала (40 мин) – тантал (60 мин) на подложке из вольфрама: а) РФА, б) GDA.

Образование примесной фазы Ta_2C , вероятнее всего, связано с пониженной энергией ее зарождения на поверхности нижележащего слоя тантала. На концентрационном профиле (рис. 5.54, б) по характерным перегибам было проведено разделение покрытия на следующие слои: TaC толщиной ~ 2 мкм, Ta_2C толщиной ~ 3 мкм, Ta – 4 мкм и слой взаимной диффузии тантала в вольфрам ~ 3 мкм.

Аналогично покрытиям на других подложках, в слое TaC вблизи поверхности наблюдался избыток углерода. При этом слой тантала в структуре покрытия препятствовал диффузии углерода в подложку. Это позволяет рассматривать танталовый подслоя в качестве диффузионного барьера, использование которого способствует снижению взаимодействия углерода с материалом основы и уменьшению внутренних напряжений благодаря градиентному изменению коэффициента термического расширения (КТР) в слоях по глубине покрытия.

Обсуждение результатов – осаждение карбида тантала

Разрушение и отслаивание покрытий в процессе осаждения может быть обусловлено возникающими в процессе осаждения внутренними напряжениями, что было подробно рассмотрено в п. 1.3.3. Внутренние напряжения возникают в покрытиях как в процессе высокотемпературного газофазного осаждения, так и после охлаждения, а также при изменениях температуры в ходе эксплуатации. Одной из основных причин возникновения внутренних напряжений является различие в коэффициентах термического расширения (КТР) слоев покрытия и материала подложки (п. 1.3.3, глава 1). Возможность разрушения покрытий при перепадах температуры определяется на основании сравнения коэффициентов термического расширения покрытий и подложек в диапазоне от комнатной температуры ~ 295 К до температур осаждения (эксплуатации) покрытий ~ 1000 К.

Для объемного поликристаллического карбида TaC_y было показано, что с увеличением содержания углерода КТР возрастает, составляя 6.04, 6.37, $6.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для составов $TaC_{0.789}$, $TaC_{0.912}$, $TaC_{0.997}$ соответственно [503]. Для покрытий из монокарбида тантала значения КТР находятся в диапазоне $6.7 - 8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [250]. Для Ta_2C величина КТР составляет $7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [504].

КТР молибдена $5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [505] близок к значениям термического расширения карбидов тантала. Этим объясняется тот факт, что относительно толстые слои карбидов

тантала на молибдене (и вольфраме) не отслаивались. Отслоения покрытий не наблюдалось также на графите, КТР которого варьируется в интервале $(4 \div 8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [506], что хорошо согласуется с КТР карбидов тантала. Данное обстоятельство позволяет рассматривать карбид тантала как перспективный материал для защиты углеродсодержащих материалов.

В отличие от тугоплавких металлов и графита, для никелевого жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ значение КТР составляет $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [507], что примерно в два раза больше, чем у карбидов тантала. Вследствие этого с увеличением толщины покрытий на ЖС6У-ВИ внутренние напряжения возрастают, что приводит к отслоению относительно толстых покрытий, наблюдавшемуся после четырех часов осаждения толстых покрытий (рис. 5.50, *а, б*).

Еще более значительным термическим расширением характеризуется сталь 12Х18Н10Т: её КТР равен $18,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [508, 509]. Помимо этого, в интервале температур осаждения покрытий и при последующем охлаждении в стали 12Х18Н10Т происходит изменение соотношения фаз $\alpha\text{Fe}/\gamma\text{Fe}$ [510], что приводит к дополнительным изменениям объема и линейных размеров подложки. Значительное различие КТР подложки и покрытия, а также фазовые α - γ -превращения в стали способствовали образованию трещин в покрытиях, что фиксировалось уже после двух часов от начала осаждения (рис. 5.51, *а*).

Было установлено, что разрушению покрытий способствуют растягивающие напряжения, возникающие, в частности, при коалесценции образующихся «островков» в процессе роста покрытия (п. 1.3.3). Данный механизм характерен для условий низкой диффузионной подвижности адатомов и наблюдается, когда температура осаждения намного меньше температуры плавления T_m , что типично для процессов газофазного осаждения тугоплавких металлов и керамик. Такие напряжения возрастают с увеличением толщины осаждаемого слоя и могут приводить к его разрушению, как это было продемонстрировано на рисунках 5.50, *а, б* и 5.53, *а*.

Известно также (п. 1.3.3), что растягивающие напряжения в пленках способны тормозить рост зерен, поскольку увеличение размера зерен всегда сопровождается ростом напряжений. При этом зёрна могут достигать определенных предельных размеров, после чего их рост прекращается, и происходит формирование новой мелкозернистой структуры, что и наблюдалось на рисунках 5.50, *б* и 5.53, *а*.

Диффузионные слои в покрытии, как правило, повышают устойчивость покрытий к деформациям без отслаивания, однако устойчивость почти не влияет на поверхностные слои конденсационного покрытия (зона h_1 , рис. 5.3).

При осаждении покрытий может наблюдаться индукционный период, в течение которого происходит формирование зародышей продуктов осаждения и границ раздела фаз на дефектах поверхности [511]. Скорость осаждения в течение индукционного периода, как правило, относительно невелика. После формирования слоя зародышей наблюдаемая скорость осаждения возрастает, поскольку она пропорциональна площади поверхности раздела «газ–твердое тело». Постепенно растущий слой покрытия закрывает центры зародышеобразования на подложке, что приводит к снижению наблюдаемой скорости осаждения. Дополнительным фактором уменьшения скорости роста покрытия является сокращение площади поверхности раздела твердых фаз вследствие конкурентного роста зерен в направлении, перпендикулярном поверхности подложки.

При нагревании молибдена до температур осаждения покрытий на его поверхности образуется относительно небольшое количество точечных дефектов [512]. Небольшая концентрация дефектов на поверхности обуславливает малую начальную скорость формирования покрытий и относительно продолжительный индукционный период. Этим объясняется тот факт, что начальная скорость осаждения карбида тантала на молибдене была относительно невелика.

На сплаве ЖС6У-ВИ основными дефектами являются дислокации на поверхности раздела γ'/γ -фаз и выделяющиеся карбидные частицы типа MeC , где ($Me = Ti, Mo, W$ и др.) [513]. В аустенитных сталях, таких как 12X18H10T, согласно [514] формирование дефектов связывается с расслоением твердого γ -раствора и образованием обогащенных хромом концентрационных неоднородностей, а также «островков» α -фазы при температуре выше примерно 673 К. В интервале температур 723–948 К происходит обратное α - γ -превращение, вызывающее формирование в аустените сетки дислокаций и небольшое уменьшение объема стали. Дополнительно, при температурах 673–973 К наблюдаются выделения карбидных и интерметаллидных фаз. Столь значительное разнообразие поверхностных дефектов на стали 12X18H10T способствует не только высокой начальной скорости роста покрытий (практически без

индукционного периода), но, вероятно, и образованию широкой диффузионной области в подложке, а также диффузии железа в покрытие.

Различие в количестве центров зародышеобразования на разных подложках определяет начальную скорость осаждения и приводит к различию средней скорости осаждения покрытий. Как уже указывалось, при продолжительности осаждения 2 часа средняя скорость осаждения v_2 на подложки из молибдена составляла $\sim 4,5$ мкм/ч, а на подложки из ЖСУ-ВИ $\sim 5,5$ мкм/ч, на подложки из 12Х18Н10Т $\sim 6,5$ мкм/ч в диапазоне температур 950 – 1000 К.

Указанные скорости осаждения карбида тантала при использовании смеси паров $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ оказались близки к скоростям осаждения, полученным в аналогичных условиях из смеси $\text{TaCl}_5 - \text{Ar} - \text{C}_3\text{H}_6$ [515]. Так, при осаждении карбидов тантала из смеси $\text{TaCl}_5 - \text{Ar} - \text{C}_3\text{H}_6$ на графит скорость достигала ~ 5 мкм/ч при температуре 1073 К (при 1273 К скорость осаждения возрастала до ~ 12 мкм/ч), при этом покрытие TaC содержало примесь углерода. Кристаллиты TaC , полученные при температуре 1073 К (как и в случае осаждения из смеси $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$), имели столбчатую структуру с округлой формой в поперечнике [516]. При добавлении в реакционную смесь водорода H_2 в покрытии TaC обнаруживался небольшой избыток тантала в виде примеси Ta_2C . В случае использования смеси $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ наличие восстановителя (кадмия) также приводило к повышенному содержанию тантала в покрытии, однако образование Ta_2C не фиксировалось, что, вероятно, связано с более низкими температурами получения покрытий. Наиболее качественные покрытия плотного карбида TaC в смеси $\text{TaCl}_5 - \text{Ar} - \text{C}_3\text{H}_6$ были получены при пониженном давлении ($\sim 0,6$ кПа) и температурах 1223-1473 К.

Состав монокарбида тантала TaC_y может меняться от $y = 0,6$ до $y = 1$ при сохранении кубической кристаллической структуры [517]. Оценка степени нестехиометрии « y » проводилась по методике, основанной на зависимости параметра решетки монокарбида тантала « a » от величины « y » [518]:

$$a(y, 0) = a_0 + a_1y + a_2y^2 \quad (5.5),$$

где $a_0 = 4,1630\text{\AA}$, $a_1 = 0,4675\text{\AA}$, $a_2 = -0,1750\text{\AA}$.

Рассчитанные параметры решетки и результаты оценки «у» (по ур. 5.5) для осажденных карбидов представлены в таблице 5.8. Величина «у» находилась в диапазоне 0,72 – 0,86, что близко к 0,83, определенному методами РФЭС на глубине 25 нм для тех же покрытий. Примечательно, что состав $TaC_{0,83}$ был идентифицирован как индивидуальная термодинамически стабильная орторомбическая фаза [519].

Послойный элементный анализ методом оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES) показал, что в среднем соотношение Ta/C в покрытиях до глубины h2 на разных подложках составляло примерно $\sim 2/1$ (табл. 5.8), за исключением покрытия на стали, где Ta/C $\sim 2/0.6$. Таким образом, доля углерода в покрытии близка к соотношению Ta/C, характерному для Ta_2C . Этот вывод противоречит рентгенофазовому анализу и данным РФЭС. Этот вывод противоречит результатам рентгенофазового анализа и данным РФЭС. Можно предположить, что в покрытии присутствует некоторый избыток тантала, который не детектируется рентгеновской дифракцией в составе каких-либо кристаллических фаз. Вероятно, этот избыток тантала находится в виде мелкокристаллической аморфоподобной фазы.

Таблица 5.8 – Параметры решетки «a» и величина «у» карбида тантала TaC_y .

Подложка/время осаждения (мин)	a, Å	Нестехиометрия карбида тантала	Ta/C (GDA)
12X18H10T/30	4,408	$TaC_{0,72}$	1/0,33
Mo/30	4,414	$TaC_{0,74}$	1/0,5
Mo/60	4,409	$TaC_{0,72}$	1/0,52
ЖС6/30	4,438	$TaC_{0,87}$	1/0,52
ЖС6/60	4,414	$TaC_{0,74}$	1/0,54
ЖС6/240	4,435	$TaC_{0,86}$	1/0,55

Выводы по осаждению карбидов тантала

1) Отработана методика осаждения покрытий карбида тантала (TaC_y) методом CVD в системе $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ на подложках из стали 12X18H10T, сплава ЖС6У-ВИ, Мо и W (с подслоем тантала). Покрытия получены в интервале температур 950–1000 К при соотношении реагентов близких к стехиометрическому, что полностью согласуется с результатами предварительного термодинамического моделирования.

2) Предложенная бескислородная смесь реагентов $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ не уступает водородсодержащим системам (таким, как $TaCl_5-H_2-C_3H_6$) по эффективности формирования карбидных покрытий. При этом она обеспечивает немного более высокие скорости осаждения покрытий и низкую пожаро- и взрывоопасность реагентов, а также меньшую коррозионную-активность.

3) Скорость осаждения покрытий зависит от материала подложки, увеличиваясь в ряду: молибден (~4,5 мкм/ч) – сплав ЖС6У-ВИ (~5,5 мкм/ч) – сталь 12Х18Н10Т (~6,5 мкм/ч). Различия в скоростях осаждения обусловлены, главным образом, продолжительностью инкубационного периода, которая уменьшается при увеличении концентрации поверхностных дефектов на подложке.

4) Согласно данным рентгенофазового анализа на всех подложках в покрытии формировался карбид $TaC_{0,72-0,86}$. Это подтверждается данными РФЭС и спектроскопии тлеющего разряда (GDOES) для глубин 0,25 нм, где фиксируется состав $TaC_{0,83}$. Обнаружено расхождение с данными GDOES-анализа, в которых средний по толщине состав близок к соотношению $Ta/C \sim 2/1$, позволяют предположить наличие в покрытиях некоторой избыточной доли рентгеноаморфного тантала.

5) Покрытия осаждались на поверхности в виде столбчатых зерен с круглой формой в поперечнике, формируя V-образную структуру, типичную для CVD-процессов и образовывали с материалом подложки область взаимной диффузии.

6) На молибдене и вольфраме покрытия формировались в виде плотных слоев. Разрушение и отслаивание покрытий при больших временах осаждения (на сплаве ЖС6У-ВИ после 4 часов осаждения, на стали 12Х18Н10Т – после 2 часов) обусловлено высокими внутренними (растягивающими) напряжениями, вследствие: различия КТР покрытия и подложки, наличия концентрационных неоднородностей и фазовых превращений в материале подложки в цикле нагрев-охлаждение, действия растягивающих напряжений, возникающих на стадии коалесценции зародышей в процессе роста покрытия.

Заключение

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность разработанного безводородного подхода к газофазному осаждению тугоплавких покрытий Mo, Ta, Re и их карбидов, основанного на восстановлении паров галогенидов металлов парами Cd или Zn. На основе термодинамического моделирования определены оптимальные условия осаждения в системах с Cd в качестве восстановителя. Предсказанное расчётами снижение температуры осаждения подтверждено экспериментально и составило от 150 К (Ta, Mo) до 250 К (HfC) по сравнению с традиционными водородными процессами.

2. Разработана и апробирована методология термодинамического прогнозирования условий осаждения CVD-покрытий, включающая: а) моделирование многокомпонентных гетерогенных систем, б) новую корреляционную методику оценки термодинамических свойств (погрешность не более 8 %), с помощью которой впервые оценены свойства 108 веществ, в) оригинальную методику послойного термодинамического анализа, позволяющую прогнозировать градиент фазового состава по глубине покрытия и оценивать механизмы осаждения. Достоверность прогноза подтверждена экспериментальными данными для модельных систем, процессов окисления сплавов и осаждения покрытий.

3. Для систем «TaBr₅-Cd», «MoCl₅-Cd» и «TaBr₅-CCl₄-Cd» выполнен анализ лимитирующих стадий CVD-процессов. Установлено, что диффузионный контроль в системах «TaBr₅-Cd» и «MoCl₅-Cd» достигается выше 900–1000 К, а в системе «TaBr₅-CCl₄-Cd» – выше 1100 К. Для систем «Ta-сталь» при температурах ниже 1000 К низкая скорость твердофазной диффузии подавляет образование термодинамически ожидаемых фаз (Fe₂Ta), что подтверждено экспериментально.

4. Установлены особенности структуры и температурные интервалы формирования фаз при осаждении тантала. Для покрытий β-Ta, α-Ta и TaC характерна V-образная столбчатая структура, различающаяся морфологией кристаллитов для каждой из фаз. β-Ta формируется преимущественно при ≤973 К, α-Ta – при ≥1023 К. Получены слои β-Ta толщиной до 35 мкм. Осаждение монокарбида тантала TaC_{0,72-0,86} реализовано при 950–1000 К. На основе созданных методик и проведённых исследований разработаны и запатентованы способы осаждения Ta и карбидов тантала.

5. Обнаружено, что при резистивном нагреве скорость роста танталовых покрытий в 2–3 раза выше, чем при индукционном. Это объясняется объемным прогревом газовой фазы перед подложкой и, как следствие, ростом концентрации TaBr₃ и других активных продуктов частичного восстановления TaBr₅ в газовой фазе.

6. Термодинамически обоснован выбор коррозионностойких материалов для элементов CVD-реактора. Показано, что в бромидсодержащих средах наибольшей химической стойкостью обладают никель и молибден; расчётная глубина газофазной коррозии никелевого покрытия в среде TaBr₅ при 750 К за 3000 ч не превышает 1 мкм, что подтверждено длительными ресурсными испытаниями.

7. Физико-химически обоснован метод высокоточного дозирования паров реагентов, основанный на получении насыщенных паров в газе-носителе при увеличении пути насыщения и обеспечивающий контролируемый состав парогазовых смесей. На основе этого метода разработаны запатентованные конструкции дозаторов-смесителей, которые использованы в разработанных модульных CVD-установках.

8. Разработанные безводородные методики осаждения позволили исключить водородное охрупчивание и снизить коррозионную активность реагентов, однако сопряжены с высокой токсичностью Cd и его соединений. Для обеспечения безопасности в состав оборудования внедрена система утилизации, гарантирующая полное улавливание паров металлов-восстановителей и их галогенидов.

Представленные результаты в совокупности формируют физико-химические основы низкотемпературного безводородного газофазного осаждения тугоплавких покрытий металлами-восстановителями, включающие термодинамическое обоснование, анализ лимитирующих стадий, методологию прогнозирования послойного фазового состава, метод дозирования насыщенных паров и принципы аппаратного оформления. Созданные методики и оборудование открывают пути промышленного применения метода для нанесения покрытий Mo, Ta, их карбидов и других соединений на изделия сложной формы.

Список сокращений и условных обозначений

ТДМ – термодинамическое моделирование.

ALD – атомно-слоевое химическое газофазное осаждение.

APCVD – химическое газофазное осаждение с атмосферным давлением.

CALPHAD – CALculation of PHAse Diagrams.

CVD – химическое газофазное (парофазное) осаждение (chemical vapour deposition).

GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) – метод эмиссионной спектроскопии в тлеющем разряде.

HT CVD – High Temperature Chemical Vapor Deposition.

LPCVD – химическое газофазное осаждение с пониженным давлением.

LT CVD – Low Temperature Chemical Vapor Deposition.

MOCVD – химическое газофазное осаждение с металлоорганическими реагентами.

MT CVD – Medium Temperature Chemical Vapor Deposition.

PECVD, PACVD – химическое газофазное осаждение с активацией плазмой.

Thermal CVD – химическое газофазное осаждение с термической активацией.

УНТС – Ultra-High Temperature Ceramics.

Окалина – продукт окисления поверхности металла в результате взаимодействия с внешней средой при нагревании, может включать в себя слои оксидов и других соединений, например, нитридов.

ППФ – прямые полюсные фигуры.

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

ТРГ – терморасширенный графит.

Список литературы

1. Choy, K. L. Chemical Vapour Deposition (CVD): Advances, Technology and Applications / Choy K. L. - CRC Press/Taylor & Francis, 2019. – 416 p.
2. Шефер, Г. Химические транспортные реакции / Шефер Г. - М.: Мир, 1964. – 189 p.
3. Пауэлл, К. Осаждение из газовой фазы / Пауэлл К., Оксли Д., Блочер Д. – М.: Атомиздат, 1970. - 471 с.
4. Chemical Vapor Deposition (CVD) Market Analysis 2021 – 2027. GVR-1-68038-997-5. Report Code:1050. База данных Grand View Research. – Режим доступа: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/chemical-vapor-deposition-cvd-market>.
5. Fieandt, L.V. Corrosion properties of CVD grown Ti(C,N) coatings in 3.5 wt% NaCl environment / Fieandt L.V., Johansson K, Lindahl E., Larsson T., Boman M., Rehnlund D. // Corrosion Eng. Sci. Technol. - 2018. - V. 53(4). - P. 316-320.
6. Kui, H. Silicon vapor induced corrosion mechanisms of CVD TaC coatings on graphite substrates / Kui H., Shuo Y., Maolan Y. et al // Vacuum. - 2025. V. 241. - 114677.
7. Pint, B. A. Evaluation of iron-aluminide CVD coatings for high temperature corrosion protection / Pint B. A., Zhang Y., Tortorelli P. F., Haynes J. A., Wright I. G. // Mater. High Temp. - 2001. - V. 18(3). - P. 185-192.
8. Dou, H. A Multi-Step Deposition Strategy for β -SiC Coatings on Cf/C Composites: Achieving Breakthrough Oxidation Resistance and Mechanical Properties / Dou, H., Bing L., Xiaoxuan L. et al // Adv. Sci. – 2026. V. 13. № 7. - e17256.
9. Ming, Z. Enhancing ablation resistance of C/C composites above 2000 °C via tailored TaC/HfN_xC_{1-x} multi-layer coating / Ming Z., Zhang J., Chen R., Li Z., Zhang H., Zhang Y. // J. Europ. Ceram. Soc. - 2026. – V. 46. - № 2. - 117781.
10. Shanov, V. CVD diamond coating for erosion protection at elevated temperatures / Shanov V., Singh R. N, Tabakoff W. // J. Mater. Eng. Perform. - 2002. - V. 11(2). - P. 220-225.
11. Wei, R. Deposition of thick nitrides and carbonitrides for sand erosion protection / Wei R., Langa E., Rincon C., Arps J. H. // Surf. Coat. Technol. – 2006. - V. 201(7). - P. 4453-4459.

12. Wheeler, D.W., Solid particle erosion of CVD diamond coatings: A review / Wheeler D.W., Wood R.J.K. // *Wear*. - 2024. - V. 556–557. – 205488.
13. Wang, H. Direct CVD graphene growth on semiconductors and dielectrics for transfer-free device fabrication // Wang H., Yu G. // *Adv. Mater.* - 2016. - V. 28(25). - P. 4956-4975.
14. Lee, S. Novel Atomic Layer Processes for Semiconductor Manufacturing: Area Selective Deposition, Atomic Layer Annealing, and Atomic Layer Etching / Lee S., Lee G., Oh J. et al // *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* – 2025. V. 26. – P. 2551–2571.
15. Zhang, Z. High-Performance Carbon Nanotube Electronic Devices: Progress and Challenges / Zhang Z., Zhang N., Zhang Z. // *Micromachines*. – 2025. – V. 16(5). – 554.
16. Ozaydin-Ince, G. CVD of polymeric thin films: applications in sensors, biotechnology, microelectronics/organic electronics, microfluidics, MEMS, composites and membranes / Ozaydin-Ince G., Coclite A. M., Gleason K. K. // *Rep. Prog. Phys.* - 2012. - V. 75(1). – 016501.
17. He, Q. Graphene-based electronic sensors / He Q., Wu S., Yin Z., Zhang H. // *Chem. Sci.* - 2012. - V. 3(6). - P. 1764-1772.
18. Zhang, W. High-gain phototransistors based on a CVD MoS₂ monolayer / Zhang W., Huang J-K., Chen C-H., Chang Y-H., Cheng Y-J., Li L-J. // *Adv. Mater.* – 2013. - V. 25(25). - P. 3456–3461.
19. Wang, Y. Graphene-, Transition Metal Dichalcogenide-, and MXenes Material-Based Flexible Optoelectronic Devices / Wang Y., Zhou G., Zhang Z., Zhu Z. // *Nanomaterials*. – 2026. - V. 16(1). - 25.
20. Kowbel, W. CVD and CVR silicon-based functionally gradient coatings on C–C composites / Kowbel W., Withers J. C., Ransone P. O. // *Carbon*. – 1995. - V. 33(4). - P. 415 – 426.
21. Bo, L., Realization of (ZrC/SiC)_n multilayer alternating coatings prepared by one-step chemical vapor deposition: Mechanical and anti-ablation enhancement / Bo L., Hejun L., Yigao C. // *J. Europ. Ceram. Soc.* - 2026. - V. 46(2). - 117816.
22. Vahlas, C. Principles and applications of CVD powder technology / Vahlas C., Causat B., Serp P., Angelopoulos G. N. // *Mater. Sci. Eng. R.* – 2006. – V.53(1-2). – P. 1 – 72.
23. Harrison, S. Laser-driven chemical vapor deposition for high-performance fibers and powders / Harrison S., Schaefer M. // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2021. - V. 100(7). – P. 38–44.

24. Terasako, T. Growth and morphology control of β -Ga₂O₃ nanostructures by atmospheric-pressure CVD / Terasako T., Kawasaki Y., Yagi M. // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 620. – P. 23 – 29.
25. You, Y. Growth of NiO nanorods, SiC nanowires and monolayer graphene via a CVD method / You Y., Mayyas M., Xu S., Mansuri I., Gaikwad V., Munroe P., Sahajwalla V., Joshi R. K. // *Green Chem*. – 2017. – V. 19(23). – P. 5599 – 5607.
26. Yeste, J. MOCVD growth of Cd(Zn)O thin films and isolated nanoparticle arrays on (001) GaAs substrates / Yeste J., Martínez-Tomás C., Muñoz-Sanjosé V. // *Appl. Surf. Sci.* - 2026. - V. 718. - 164903.
27. Xu, Y. *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials* / Xu Y., Yan, X.-T. – Springer: London, 2010. - 342 p.
28. Fraga, M. Progresses in synthesis and application of sic films: From CVD to ALD and from MEMS to NEMS / Fraga M., Pessoa R. // *Micromachines*. – 2020. – V. 11(9). – 799.
29. Davis, K. *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Functional Oxide Materials for Crystalline Silicon Solar Cells: diss. Ph.D* / Davis K. - University of Central Florida, 2015. – 138 p.
30. Zulkepli, N. Atmospheric pressure chemical vapour deposition growth of graphene for the synthesis of SiO₂ based graphene ball / Zulkepli N., Yunas J., Mohamed M. A. et al. // *Sains Malaysiana*. - 2022. – V. 51 (6). – P. 1927 - 1932.
31. Kukla, D. Thermal Barrier Stability and Wear Behavior of CVD Deposited Aluminide Coatings for MAR 247 Nickel Superalloy / Kukla D., Kopec M., Kowalewski Z. L. et al. // *Materials*. – 2020. -V. 13(17). – 3863.
32. Lu, P. High-throughput thermodynamic study of SiC high-temperature chemical vapor deposition from TMS-H₂ / Lu P., Huang W., Wang J. et al // *J. Crys. Growth*. – 2024. – V. 626. – 127489.
33. Kim, D. Chemical Vapor Deposition of Tantalum Carbide from TaCl₅-C₃H₆-Ar-H₂ System / Kim D., Jeong S. M., Yoon S. G. et al. // *Korean Ceram. Soc.* – 2016. – V. 53(6). – P. 597 - 603.
34. Zhang, J. Growth mechanism and ablation behavior of CVD-HfC coating on the surface of C/C composites and CVD-SiC coating / Zhang J., Zhang Y., Fu Y., Zhang Y., Zhu X. // *Corrosion Sci.* – 2021. – V. 192. - 109819.

35. Rauchenwald, E. Chemical vapor deposition of ZrN using in situ produced ZrCl₄ as a precursor / Rauchenwald E., Lessiak M., Weissenbacher R., Haubner R. // *Ceramics Int. Part B.* – 2019. – V. 45(7). - P. 9410 - 9414.
36. Yamada, H. Chemical Vapor Deposition Growth of BN Thin Films Using B₂H₆ and NH₃ / Yamada H., Inotsume S., Kumagai N., Yamada T., Shimizu M. // *Phys. Status Solidi B.* – 2020. – V. 257. - 1900318.
37. Zhang, W. G. Y. HfB₂ coating on C/C composites prepared by chemical vapor deposition: Thermodynamics and experimental investigation / Zhang W. G. Y., Kong G. C. J., Zhang P., Zhu X., Li T. // *Ceramics Int.* – 2022. - V. 48(21). - P. 31354 - 31362.
38. Cao, L. Influence of SiC transition layer on bonding performance of MoSi₂-SABB coating on SiC/SiC ceramic matrix composites / Cao L., Meng J., Xue Y., et al // *J. Inorg. Mater. (China).* – 2025. – V. 40(10). – P. 1119-1128.
39. Sun, L. Chemical vapour deposition / Sun L., Yuan G., Gao L. et al. // *Nat. Rev. Methods Primers.* – 2021. – V. 1(1). – 5.
40. Sabzi, M. A Review on Sustainable Manufacturing of Ceramic-Based Thin Films by Chemical Vapor Deposition (CVD): Reactions Kinetics and the Deposition Mechanisms / Sabzi M., Mousavi S. H., Shamsodin M. et al // *Coatings.* – 2023. – V. 13(1). – 188.
41. Zeng, F. Phase composition, microstructure and mechanical properties of CVD Ti–B–N coatings deposited at different temperatures guided by thermodynamic calculations / Zeng F., Qiu L., Zhu J., et al // *J. Mater. Res. Technol.* – 2024. – V. 30. – P. 7364–7374.
42. Wu, L. Influence of deposition pressure on the microstructure and mechanical properties of CVD TiAlSiN coatings / Wu L., Qiu L., Zeng F., et al // *Surf. Coat. Technol.* – 2023. – V. 466. – 129605.
43. Schlichting, H. Boundary layer theory. 9th edition / Schlichting H., Kestin J. – Berlin: Springer-Verlag, 2017. – 805 p.
44. Jones, A. C. Chemical Vapour Deposition. Precursors, Processes and Applications / Ed. by Jones A. C., Hitchman M. L. – UK: Cambridge, 2009. – 600 p.
45. Hendrik, R. The first Damköhler number and its importance for characterizing the influence of mixing on competitive chemical reactions / Hendrik R., Matthias K. et al // *Chem. Eng. Sci.* - 2021. - V. 229. 116007.

46. Dang, Z. Decoding complexity in chemical vapor deposition processes of two-dimensional materials via atomistic modeling / Dang Z., Chang Y., Wang Y., et al // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2025. – V. 27. – P. 18821–18854.
47. Łach, Ł. Recent Progress in Heat and Mass Transfer Modeling for Chemical Vapor Deposition Processes / Łach Ł., Svyetlichnyy D. // *Energies.* – 2024. – V. 17(13). – 3267.
48. DelVescovo, D. A. Genetic algorithm optimization of a chemical kinetic mechanism for propane at engine relevant conditions / DelVescovo D. A., Li J., Splitter D. A. et al // *Fuel.* – 2023. – V. 338. – 127371.
49. Gotow, T. Modeling and analysis of undoped GaN grown in a horizontal laminar flow MOCVD reactor / Gotow T., Sonoda T., Takahashi T. et al // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2025. – V. 188. – 109258.
50. NIST Chemical Kinetics Database (Standard Reference Database 17). – National Institute of Standards and Technology, 2024. – Режим доступа: kinetics.nist.gov.
51. Jensen, K. F. Micro-reaction engineering applications of reaction engineering to processing of electronic and photonic materials / Jensen K. F. // *Chem. Eng. Sci.* – 1987. – V. 42. – P. 923 – 958.
52. Ankita, B. Investigating the evolution of silane coating deposition on silicon substrate using room-temperature CVD / Ankita B., Munetaka K., Brendan A. P., John W. G. // *Surf. Interfaces.* – 2025. - V. 73. - 107586.
53. Larsen, C. A. Reaction mechanisms in the organometallic vapor phase epitaxial growth of GaAs / Larsen C. A., Buhari N. I., Li S. H., Stringfellow G. B. // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – V. 52. – P. 480 – 482.
54. Gaiser, G. The Interaction Between Oxidation-Related Phenomena Along Grain Boundaries on Surface Crack Formation in Continuous Casting / Gaiser G., Littringer R., Presoly P. et al // *Metall Mater. Trans. B.* – 2026. – V. 57. – P. 963–980.
55. Iacobucci, S. Surface conductivity of air-exposed hydrogenated diamond: A survey into the subsurface electronic structure and the role of oxygen-related adsorbates / Iacobucci S., Serpente V., Paoloni D., et al // *Appl. Surf. Sci.* – 2025. –V. 693. – 162688.
56. Chou, T. In-situ reflectance analysis of Si-doped β -Ga₂O₃ films grown by MOVPE: The influence of doping concentration and substrate conductivity / Chou, T., Saud B.A., Zbigniew G., Martin A., et al // *J. Appl. Phys.* – 2025. – V. 137. – №. 9. - P. 1–8.

57. Danielsson, O. A systematic method for predictive in silico chemical vapor deposition / Danielsson O., Karlsson M., Sukkaew P., Pedersen H., Ojamae L. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – V. 124. – P. 7725 – 7736.
58. Ruizhao, L. Multi-source data-driven model to predict the deposition rate of CVD-SiC coatings with improved accuracy and robustness / Ruizhao L., Chaokun S., Zhenya L. et al // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2025. – V. 108(9). – e20616.
59. Tian, Y. Multiscale Models of CVD Process: Review and Prospective / Tian Y., Yan Z., Jiang L., et al // *Materials.* – 2024. – V. 17(20). – 5131.
60. Cheimarios, N. Multiscale Modeling in Chemical Vapor Deposition Processes: Models and Methodologies / Cheimarios N., Kokkoris G., Boudouvis A. G. // *Arch. Computat. Methods.* – 2021. – V. 28. – P. 637 – 672.
61. Esmailpour, M. Multiscale Model of CVD Growth of Graphene on Cu(111) Surface / Esmailpour M., Bügel P., Fink K., et al // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24(10). – 8563.
62. Xu, S. Novel Penetrated Nucleation Mechanism for Controlled Synthesis of 2D Materials on Metal Substrates / Xu S., He C., Yan F., et al // *Adv. Funct. Mater.* – 2024. – V. 34. – 2404885.
63. Wimer, S. Growth and Simulation of Dielectric-Metal Nanoheterostructured Thin Films by Ballistic Deposition: diss. Ph.D / Wimer S. – Lincoln, Neb., 2024. – Режим доступа: <https://digitalcommons.unl.edu/dissunl/178>
64. Bauer, E. Fundamental mechanisms of thin film growth / E. Bauer // *Handbook of Crystal Growth. Vol. 3. Thin Films and Epitaxy* / ed. by T. F. Kuech. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2021. – P. 281–318.
65. Дубровский, В. Г. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур / Дубровский В. Г. – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 225 с.
66. Ninoria, S. Z. Post 21st century studies of properties and dynamics of surfaces developed through different pure and competitive growth models in 1+1 and 2+1 dimensions: a review / Ninoria, S. Z., Banerjee D. // *Surf. Rev. Let.* – 2025. – V. 32(9). – P. 1–19.
67. Barna, P. B. Structure formation during deposition of polycrystalline metallic thin films // *Metallic Films for Electronic Optical and Magnetic Applications* / Ed. by Barmak K., Coffey K. – Woodhead Publishing, 2014. – P. 67 – 120.

68. Banko, L. Predicting structure zone diagrams for thin film synthesis by generative machine learning / Banko L., Lysogorskiy Y., Grochla D., Ludwig A. // *Commun. Mater.* – 2020. – V. 1. – 15.
69. Лобанов, М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии / Лобанов М. Л., Зорина М. А. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 100 с.
70. Shewmon, P. G. *Diffusion in Solids* / P. Shewmon. – 2nd ed. — Cham: Springer Int. Publishing, 2016. – 238 p.
71. Тейлор, Д. Введение в теорию ошибок / Тейлор Д. М. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
72. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion* / Crank J. – Oxford Sci. Publ., 1980. – 414 с.
73. Paul, A. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids* / Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S. V. – Cham: Springer, 2014. – 530 p.
74. Лобанов, М. Л. Защитные покрытия / Лобанов М. Л., Кардолина Н. И., Россина Н. Г., Юровских А. С. – Екатеринбург: Профобразование, УрФУ, 2024. – 197 с.
75. Freund, L.B. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution* / Freund L.B., Suresh S. – Cambridge University Press, 2003. – 820 p.
76. Chen, R. Ablation resistance enhancement of CVD-HfC on nose-shaped C/C composites by optimizing interface layer thickness and thermal stress distribution / Chen R., Hou J., Zhang J., et al // *Surf. Interfaces.* – 2025. – V. 72. – 107411.
77. Balint, D. S. Mode II Edge Delamination of Compressed Thin Films / Balint D. S., Hutchinson J. W. // *J. Appl. Mech.* – 2001. – V. 68(5). – P. 725–730.
78. Shugurov, A. R. Mechanisms of periodic deformation of the film-substrate system under compressive stress / Shugurov A. R., Panin A. V. // *Phys. Mesomech.* – 2010. – V. 13(1–2). – P. 79 - 87.
79. Prokhorov, M. Mechanisms of Stress Generation in Thin Films and Coatings / Prokhorov M., Gladkikh E. V., Ivanov L. A. et al. / *Tech. Phys.* – 2019. – V. 65. – P. 1881 - 1904.
80. Wang, Y. The effect of residual stress on the electrochemical corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings in chloride-containing solutions / Wang Y., Li K. Y., Scenini F., Jiao J., Qu S. J., Luo Q., Shen J. // *Surf. Coat. Tech.* – 2016. – V.302. – P. 27 - 38.
81. Fluri, A. Stress generation and evolution in oxide heteroepitaxy / Fluri A., Pergolesi D., Wokaun A., Lippert T. // *Phys. Rev. B.* – 2018. V. 97. – P. 125412 – 125422.

82. Concepción, O. Adaptive Epitaxy of C-Si-Ge-Sn: Customizable Bulk and Quantum Structures / Concepción O., Devaiya A. J., Zoellner M. H., et al // *Adv. Mater.* – 2025. – V. 37. – 2506919.
83. Chason, E. Understanding the Origins of Residual Stress in Thin Films Through Measurements and Modeling / Chason E., Su T. // *JOM.* – 2025. – V. 77. – P. 7540–7558.
84. Nix, W.D. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films / Nix W.D., Clemens B.M. // *J. Mater. Res.* – 1999. – V. 14. – P. 3467–3473.
85. Yu, H. Z. Grain growth and complex stress evolution during Volmer–Weber growth of polycrystalline thin films / Yu H. Z., Thompson C. V. // *Acta Mater.* 2014. – V. 67. – P. 189–198.
86. Chason, E. Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models / Chason E., Guduru P. R. // *J. Appl. Phys.* – 2016. – V. 119. P. 191101-193100.
87. González-González, A. Postcoalescence evolution of growth stress in polycrystalline films / González-González A., Polop C., Vasco E. // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110(5). P.056101-1 - 056101-5.
88. Chason, E. Kinetic model for thin film stress including the effect of grain growth / Chason E., Engwall A. M., Rao Z., Nishimura T. // *J. Appl. Phys.* – 2018. – V. 123. – 185305.
89. Pedersen, T. P. L. Mechanical stresses upon crystallization in phase change materials / Pedersen T. P. L., Kalb J., Njoroge W. K., Wamwangi D., Wuttig M., Spaepen F. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 3597 - 3599.
90. Farhan, M. S. A review on adhesion strength of single and multilayer coatings and the evaluation method / Farhan M. S. // *Wasit J. Eng. Sci.* – 2016. - V. 4(1) – P. 1 - 27.
91. Murakami, M. Deformation in thin films by thermal strain / Murakami M. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1999. – V. 9. – P.2469-2476.
- 92 Underwood, J. H. Thermomechanically Controlled Erosion in Army Cannons: A Review / Underwood J. H., Vigilante G. N., Mulligan C. P., Todaro M. E. // *J. Pressure Vessel Tech.* – 2006. – V. 128(2). – P. 168–172.
93. Kim, S. Microstructure evolution and cyclic thermal behavior of Ta–10W cladded onto the inner surface of steel tube by explosive welding / Kim T.-G., Kim C., Chang S.-J. et al // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2024. – V. 923. – 147716.

94. Niu, Y. Preparation and thermal shock performance of thick α -Ta coatings by direct current magnetron sputtering (DCMS) / Niu Y., Chen M., Wang J., et al // Surf. Coat. Technol. – 2017. – V. 321. – P. 19-25.
95. Ellingham, H. J. T. Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes / Ellingham, H. J. T. // J. Soc. Chem. Ind. – 1944. – V. 63(5). – P. 125 - 160.
96. Dantzig, G. A Linear Programming Approach to the Chemical Equilibrium Problem / Dantzig G., Johnson S., White W. // Manag. Sci. – 1958. – V. 5(1). – P. 38 - 43.
97. Моисеев, Г. К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах / Моисеев Г. К., Вяткин Г. П. – Челябинск: Южно-Уральский гос. университет, 1999. – 256 с.
98. Синярев, Г. Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов / Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. – М.: Наука, 1982. – 263 с.
99. Каганович, Б. М. Равновесная термодинамика и математическое программирование / Каганович Б. М.; Филиппов С. П. – Новосибирск: Наука, 1995. – 236 с.
100. Сурис, А. Л. Термодинамика высокотемпературных процессов. Справочник / Сурис А. Л. – М. : Металлургия, 1985. – 568 с.
101. Алемасов, В. Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т.1. Методы расчёта / Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П. и др. – М. : Изд-во АН СССР, 1971. – 266 с.
102. Choolakkal, A. H. Competitive co-diffusion as a route to enhanced step coverage in chemical vapor deposition / Choolakkal A. H., Niiranen P., Dorri S. et al // Nat. Commun. – 2024. – V. 15. – 10667.
103. Гурвич, Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.1-4. / Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. – М. : Наука, 1978-1982.
104. Chase, M. W. JANAF Thermochemical tables / Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1985. – V. 14. – P. 1 – 1856.
105. Kubachewski, O. Materials Thermochemistry, 6th Edition / Kubachewski O., Alcock C. B., Spencer P.J. – Oxford: Pergamon Press, 1993. – 376 p.
106. Brinkley, S. R. Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents / Brinkley S. R. // J. Chem. Phys. – 1947. – V. 15(2). – P. 107 - 110.

107. White, W.B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures / White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B. // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 28(5). – P. 751 - 755.
108. Holub, R. The Chemical Equilibria of Gaseous Systems / Holub R., Vonka P. – Springer Dordrecht, 1976. – 279 p.
109. Smith, W. R. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms / Smith W. R., Missen R. W. – N.-Y. : John Wiley, 1982. – 364 p.
110. Gordon, S. A General IBM 704 or 7090 Computer Program for Computation of Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, and Chapman-Jouguet Detonations / Gordon S., Zeleznik F. J. – NASA Tech. Rep. TN D-17372, 1962. – 78 p.
111. Алемасов, В. Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П. и др. - М.: ВИНТИ, 1971. – 266 с.
112. Eriksson, G. Thermodynamic studies of high temperature equilibria. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium composition in multiphase system / Eriksson G. // Chem. Scripta. – 1974. – V. 8. – P. 100 – 103.
113. Чудненко, К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К.В. Чудненко - Новосибирск: Гео, 2010. – 287 с.
114. Davies, R. H. MTDATA - Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory / Davies R. H., Dinsdale A. T., Gisby J. A. et al. // CALPHAD. – 2002. – V. 6(2). – P. 229 - 271.
115. Andersson, J. O. THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science / Andersson J. O., Helander T., Hoglund T. et al. // CALPHAD. – 2002. – V. 26(2). – P. 273 - 312.
116. Bale, C. W. FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments / Bale C. W., Bélisle E., Chartrand P., et al. // Calphad. – 2009. – V.33. –№.2. – P.295-311. (<http://www.crct.polymtl.ca/fact>).
117. Eriksson, G. Chemical and thermal equilibrium Calculation for numeral Description of non-isothermic Reactor with using of Silicon furnace / Eriksson G., Johansen T. // Scand. J. Metall. – 1978. – V. 7(6). P. 264 - 270.
118. Spear, K. E. Principles and Applications of of chemical vapor deposition CVD / Spear K. E.// Pure Appl. Chem. –1982. – V. 54(7). – P. 1297 - 1311.

119. Kattner, U.R. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria / Kattner U.R. // JOM. – 1997. – V. 49. – P. 14–19.
120. Kattner, U. R. The CALPHAD method and its role in material and process development / Kattner U. R. // Technol. Metal. Mater. Miner. – 2016. – V. 13(1). – P. 3 – 15.
121. Liu, Z.-K. Thermodynamics and its prediction and CALPHAD modeling: Review, state of the art, and perspectives / Liu Z.-K. // Calphad. – 2023. – V. 82. – 102580.
122. He, Z. Third Generation Calphad for Key Elements / He Z., Chen Q., Selleby M. // J. Phase Equilib. Diffus. – 2024. – V. 45. – P. 1163–1181.
123. Courtney, K. Analytical gradient-based optimization of CALPHAD model parameters / Courtney K., Brandon B., Richard O., Raymundo A. // Acta Mater. – 2025. – V. 300. – 2589461.
124. Enoki, M. Current Status and Future Scope of Phase Diagram Studies / Enoki, M., Minamoto S., Ohnuma I. et al // ISIJ Int. – 2023. – V. 63(3). – P. 407-418.
125. Комиссаров, Ю. А. Процессы и аппараты химической технологии / Комиссаров Ю. А., Гордеев Л. С., Вент Д. П. – Москва: Юрайт, 2025. – 1242 с.
126. Peshev, P. A Thermodynamic Estimation of the Chemical Vapor Deposition of Some Borides / Peshev P. // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 154(1). – P. 157 - 161.
127. Deng, J. Thermodynamics of the production of condensed phases in the chemical vapor deposition process of zirconium diboride with $ZrCl_4$ – BCl_3 – H_2 precursors / Deng J., Cheng L., Hong Z., Su K., Zhang L. // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 2331 - 2335.
128. Jean-Remy, P.M. On the discrepancies between the experimental realization and the thermodynamic predictions of stability of rhombohedral boron nitride / Jean-Remy P.M., Davis R.F. // MRS Comm. – 2021. – V. 11. – P. 451 – 456.
129. Ren, H. Thermodynamic study on the chemical vapor deposition of silicon nitride from the $SiCl_4$ – NH_3 – H_2 system / Ren H., Zhang L., Su K., Zeng Q., Cheng L. // Comp. Theor. Chem. – 2015. – V. 1051. – P. 93 - 103.
130. Moradnia, M. Thermodynamic Analysis of Group-III-Nitride Alloying with Yttrium by Hybrid Chemical Vapor Deposition / Moradnia M., Pouladi S., Aqib M., Ryou J.-H. // Nanomaterials. – 2022. – V.12(22). – 4053.
131. Wang, T., Reaction thermodynamics in chemical vapor deposition of boron carbides with BCl_3 – C_3H_6 (propene)– H_2 precursors / Wang T., Su K., Deng J., Zeng Y., Zeng Q., Cheng L., Zhang L. // J. Theor. Comput. Chem. – 2008. – V. 7(6). – P. 1269 - 1312.

132. Kim, H.-M. Thermodynamic analysis on the chemical vapor deposition process of Ta-C-H-Cl system / Kim H.-M., Shim K. B., Lee J.-M., Lee H.-I., Choi K. // *J. Ceram. Proc. Res.* – 2018. – V.19(6). – P. 519 - 524.
133. Deng, J. Thermodynamics equilibrium analysis on the chemical vapor deposition of HfC as coatings for ceramic matrix composites with HfCl_x(x=2–4)-C_yH_z(CH₄, C₂H₄ and C₃H₆)-H₂-Ar system / Deng J., Lu B., Hu K. et al. // *Adv. Compos. Hybrid. Mater.* – 2019. – V. 2. – P. 102 – 114.
134. Zhang, G. Structure Defects in CVD-Grown Silicon Carbide Epitaxial Wafers: From Fundamental Principles to Advanced Reduction Strategies / Zhang G., Li T., Liu Y., Sun J., Zhang S. // *Micromachines.* – 2026. – V. 17(2). – 252.
135. Tomasini, P. Chemical Vapor Deposition of Elemental Crystallogen Thin Films / Tomasini P. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2024. – V. 13(4). – 043014.
136. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения. 2-е изд. / Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
137. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / Волочко А. Т. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 385 с.
138. Xiaoxuan, L. I. Research Progress on Ultra-high Temperature Ceramic Structural Materials for Extreme Environments / Xiaoxuan L. I., Qiangang F. U., Zihao W. et al // *J. Inorg. Mater.* – 2025. – V. 40(10). – P. 1045-1078.
139. Ni, D. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings / Ni D., Cheng Y., Zhang J. et al. // *J. Adv. Ceram.* – 2022. – V. 11. – P. 1 – 56.
140. Kosolapova, T. Y. Handbook Of High Temperature Compounds: Properties, Production, Applications / Kosolapova T. Y. New York : CRC Press, 1990. – 958 p.
141. Lytovchenko, S. V. High-Temperature Silicides: Properties and Application / Lytovchenko S. V. // *East Europ. J. Phys.* – 2016. – V. 3. – P. 4-24.
142. Hugosson, H. W. Phase stability diagrams of transition metal carbides, a theoretical study / Hugosson H. W., Jansson U., Johansson B., Eriksson O. // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 333(6). – P. 444 - 450.
143. Osterman, V. Critical Melting Points and Reference Data for Vacuum Heat Treating / Ed. by Osterman V., Antes H. – Solar Atmospheres Inc., 2010. – 41 p.
144. Kayhan, M. Transition Metal Borides: Synthesis, Characterization and Superconducting: diss. Ph.D / Kayhan M. – Techn. Univ. Darmstadt, 2013. – 117 p.

145. Joseph, R. Davis. Refractory Metals and Alloys. ASM specialty handbook: Heat-resistant materials / Joseph R. // ASM Int. – 1997. – 591 с.
146. Sangiovanni, D. G. Temperature-dependent elastic properties of binary and multicomponent high-entropy refractory carbides / Sangiovanni D. G., Tasnádi F., Harrington T. et al // Materials & Design. – 2021. – V. 204. – 109634.
147. Sun, W. Mechanical properties of tantalum carbide from high-pressure/high-temperature synthesis and first-principles calculations / Sun W., Kuang X., Liang H., Xia X., Zhang Z., Lu C., Hermann A. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – V. 22. – P. 5018 – 5023.
148. Prikhna, T. Investigation of Mechanical Characteristics of Materials Based on Refractory Borides / Prikhna T., Lokatkina A., Moshchil V. et al // Technol. Audit Prod. Reserves. – 2020. – V.6(1). – P. 40 - 44.
149. Максимович, Г. Г. Высокотемпературная работоспособность тугоплавких металлов и сплавов в агрессивных средах / Максимович Г.Г. Киев: Наукова думка, 1982. – 224 с.
150. Blesman, A. I. Molybdenum protective coatings adhesion to steel substrate / Blesman A. I., Postnikov D. V., Polonyankin D. A. et al. // J. Phys.: Conf. Series. – 2017. – V. 858. – 012003.
151. Tailor, S. High-Performance Molybdenum Coating by Wire-HVOF Thermal Spray Process / Tailor S., Modi A., Modi S. C. // J. Therm. Spray Tech. – 2018. – V. 27. – P. 757 – 768.
152. Juppo, M. Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of MoCl₅ and Zn / Juppo M., Vehkamäki M., Ritala M., Leskela M. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. – V. 16. – P. 2845 – 2850.
153. Godbole, R. New Method for Synthesis of Coatings of Molybdenum, Tungsten, Their Carbides and Composites / Godbole R., More M., Gupta A., Godbole V. // Open J. Synth. Theory Appl. – 2013. – V. 2(2). – P. 78 - 85.
154. Beaux, M. F. Chemical vapor deposition of Mo tubes for fuel cladding applications / Beaux, M. F., Vodnik, D. R., Peterson, R. J. et. al. // Surf. Coat. Tech. – 2018. – V. 337. – P. 510 – 515.
155. Sagalovych, A. Development of the chemical vapor deposition process for applying molybdenum coatings on the components in assembly and engine construction / Sagalovych

A., Popov V., Sagalovych V., Dudnik, S., Popenchuk R. // Eastern-Europ. J. Enterprise Technol. – 2020. –V. 2(12). – P. 6 – 15.

156. Lee, B. J. Study on the Deposition Characteristics of Molybdenum Thin Films Deposited by the Thermal Atomic Layer Deposition Method Using MoO_2Cl_2 as a Precursor / Lee B. J., Lee K. B., Cheon M. H., Seo D. W., Choi J. W. // – Coatings. – 2023. – V. 13(6). – 1070.

157. Buckman, R. W. New applications for tantalum and tantalum alloys / Buckman, R.W. // JOM. – 2000. – V. 52. – P. 40 – 41.

158. Xiong, D. Research progress on preparation techniques, properties, and applications of tantalum (Ta) coatings: A review / Xiong D., Lin N., Hao Y. et al // Mater. Today Comm. – 2025. – V. 47. – 113196.

159. Lee, S. L. Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating / Lee S. L., Doxbeck M., Mueller J. et al. // Surf Coat Tech. – 2004. – V. 177/178. – P. 44 - 51.

160. Colin, J. J. On the origin of the metastable β -Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films / Colin J. J., Abadias G., Michel A., Jaouen C. // Acta Mater. – 2017. – V. 126. – P. 481 - 493.

161. Shiri, S. Growth and characterization of tantalum multilayer thin films on CoCrMo alloy for orthopedic implant applications / Shiri S., Zhang C., Odeshi A., Yang Q. // Thin Solid Films. – 2018. –V. 645. – P. 405 – 408.

162. Hee, A. C. Corrosion behaviour and adhesion properties of sputtered tantalum coating on Ti6Al4V substrate / Hee A. C., Jamali S. S., Bendavid A., Martin P. J., Kong C., Zhao Y. // Surf. Coat. Technol. – 2016. – V. 307. – P. 666 - 675.

163. Baker, P.N. Preparation and properties of tantalum thin films / Baker P.N. // Thin Solid Films. – 1972. – V. 14. – P. 3 - 25.

164. Mills, D. Ionic conductivity, dielectric constant, and optical properties of anodic oxide films on two types of sputtered tantalum films / Mills D., Young L., Zobel F. G. // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37(4). – P. 1821 - 1824.

165. Valla, O. The kinetics of the vapour deposition of tantalum from its halides: diss. Ph.D / Valla O. – University of London, 1971. – 158 p.

166. Levesque, A. Fabrication and Properties of Tantalum Film Deposited on Titanium through LPCVD from $\text{TaCl}_5\text{-H}_2$ / Levesque A., Bouteville A. // Chem. Vapor Deposition. – 2004. – V. 10(1). – P. 23 - 28.

167. Levy, R. A. Investigation of Chemically Vapor Deposited Tantalum for Medium Caliber Gun Barrel Protection / Levy R. A. // SERDP Project WP-1425. New Jersey Inst. Technol., 2008. – 35 p.
168. Mugabi, J. A. The Chemical Vapour Deposition of Tantalum - in long narrow channels: diss. Ph.D / Mugabi J. A. – Technical University of Denmark, 2014. – 127 p.
169. Shi, L. Y. Tantalum-coated pedicle screws enhance implant integration / Shi L. Y., Wang A., Zang F. Z. et al. // *Colloids Surf. B.* – 2017. – V. 160. – P. 22 - 32.
170. Goncharov, O. Y. Tantalum chemical vapor deposition on substrates from various materials / Goncharov O. Y., Treshchev S. Y., Lad'yanov V. I. et al. // *Inorg. Mater.* – 2017. – V. 53. – P. 1064 – 1068.
171. Li, Y. Tantalum coating prepared by APCVD and in-vivo biological evaluation / Li Y., Han J., Tan C. et al. // *Surf. Eng.* – 2018. – V. 34(12). – P. 901 - 906.
172. Arakcheeva, A. The self-hosting structure of beta-Ta / Arakcheeva, A., Chapuis G., Grinevitch V. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2002. – V. 58(1). – P. 1 - 7.
173. Ellis, A. I. Effect of sputter pressure on Ta thin films: Beta phase formation, texture, and stresses / Ellis A. I., Chmielus M., Baker S. P. // *Acta Mater.* – 2018. – V. 150. – P. 317 - 326.
174. Schäfer, A. UHV – Deposited Amorphous Tantalum and Tantalum–Nickel Films / Schäfer A., Menzel G. // *Active and Passive Electronic Components.* – 1977. – V. 4. – P. 29 - 35.
175. Narayan, J. Methods for processing tantalum films of controlled microstructures and properties / Narayan J., Bhosle V., Tiwari A., Gupta A., Kumar P., Wu R. // *J. Vacuum Sci. Tech. A.* – 2006. – V. 24. – P. 1948 - 1954.
176. Stella, K. Preparation and properties of thin amorphous tantalum films formed by small e-beam evaporators / Stella K., Bürstel D., Franzka S., Posth O., Diesing D. // *J. Phys. D: Appl Phys.* – 2009. – V. 42(13). – 135417.
177. Cecot, M. Influence of intermixing at the Ta/CoFeB interface on spin Hall angle in Ta/CoFeB/MgO heterostructures / Cecot M., Karwacki Ł., Skowroński W. et al. // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – 968.
178. Janish, M.T. Observations of fcc and hcp tantalum / Janish M.T., Kotula P.G., Boyce B.L. et al. // *J. Mater. Sci.* – 2015. – V. 50. – P. 3706 – 3715.

179. Maeng, S. Corrosion behaviour of magnetron sputtered alpha- and beta-Ta coatings on AISI 4340 steel as a function of coating thickness / Maeng S., Axe L., Tyson T. A., Gladczuk L., Sosnowski M. // *Corr. Sci.* – 2006. – V. 48(8). – P. 2154 - 2171.
180. Cardarelli, F. Tantalum Protective Thin Coating Techniques for the Chemical Process Industrv: Molten Salts Electrocoating as a New Alternative / Cardarelli F., Taxil P., Savall A. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1996. – V. 14. – P. 365 – 381.
181. Beguin, B. I. Tantalum coating of mild steel by chemical vapour deposition / Beguin B. I., Horvath E., Perry A. J. // *Thin Solid Films.* – 1977. – V. 46. – P. 209 - 212.
182. Hou, J. Study on Improving Corrosion Resistance of Tantalum Coating by Anodic Oxidation / Hou J., Wang Y., Yuan Z., Cai H., Chen W. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2021. – V. 16(7). – 210764.
183. Myers, S. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering / Myers S., Lin J., Souza R. M., Sproul W. D., Moore J. J. // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 214. – P. 38 – 45.
184. Matson, D. W. Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications / Matson D. W., Mcclanahan E. D., Rice J. P., Lee S. L., Windover D. // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – V. 133-134. – P 411 - 416.
185. Hee, A. C. Cytocompatible tantalum films on Ti6Al4V substrate by filtered cathodic vacuum arc deposition / Hee A. C., Cao H., Zhao Y., Jamali S. S., Bendavid A., Martin P. J. // *Bioelectrochem.* –2018. – V. 122. – P. 32 - 39.
186. Ghorbani H. Improving the biocorrosion behavior of AISI316L stainless steel through deposition of Ta-based thin films using PACVD / Ghorbani H., Abdollah-zadeh A., Bagheri F., Poladi A. // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 456. – P. 398 - 402.
187. Li, H. The progress on physicochemical properties and biocompatibility of tantalum-based metal bone implants / Li H., Yao Z., Zhang J. et al. // *SN Appl. Sci.* – 2020. – V. 2. – 671.
188. Xinyi, W. Preparation, modification, and clinical application of porous tantalum scaffolds / Xinyi W., Ke Z., Yada L., Hui X., Benjie W. // *Front. Bioeng. Biotechnol.* – 2023. – V. 11. – 1127939.
189. Zhang, J. Formation of low resistivity alpha Ta by ion beam sputtering / Zhang J., Huai Y., Chen L., Zhang J. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2003. – V.21. 237.

190. Valleti, K. Growth of nano crystalline near α phase tantalum thin films at room temperature using cylindrical magnetron cathode / Valleti K., Shrikant A. S., Joshi V. // Surf. Coat. Technol. – 2008. – V. 202(14). – P. 3325 - 3331.
191. Laurila, T. Effect of oxygen on the reactions in the Si/Ta/Cu metallization system / Laurila T., Zeng K., Kivilahti J.K. // J. Mater. Res. – 2001. – V. 16(10). – P. 2939 - 2946.
192. Kaloyeros, A. E. Tantalum diffusion barrier grown by inorganic plasma-promoted chemical vapor deposition: Performance in copper metallization / Kaloyeros A. E., Chen X., Lane S., Frisch H. L., Arkles B. // J. Mater. Res. – 2000. – V. 15(12). – P. 2800 - 2810.
193. Lee, Y. K. Study of diffusion barrier properties of ionized metal plasma (IMP) deposited tantalum (Ta) between Cu and SiO₂ / Lee Y. K., Latt K. M., Jaehyung K. et al. // Mater. Sci. Eng. B. – 1999. – V. 68. – P. 99 - 103.
194. Liu, L. Nanocrystalline β -Ta Coating Enhances the Longevity and Bioactivity of Medical Titanium Alloys / Liu L., Xu J., Jiang S. // Metals. – 2016. – V. 6(9). – 221.
195. Matson, D. W. Properties of Thick Sputtered Ta used for Protective Gun Tube Coatings / Matson D. W., McClanahan E. D., Lee S. L., Windover D. // Surf. Coat. Technol. – 2001. – V. 146/147. – P. 344 - 350.
196. Sajovec, F. Structural and electrical properties of ion beam sputter deposited tantalum films / Sajovec F., Meuffels P. M., Schober T. // Thin Solid Films. – 1992. – V. 219(1–2). – P. 206 - 209.
197. Schwartz, N. Temperature coefficient of resistance of beta-tantalum films and mixtures with b.c.c.-tantalum / Schwartz N., Reed W. A., Polash P., Read M.H. // Thin Solid Films. – 1972. – V. 14. – P. 333 - 347.
198. Magginetti, D. β -Tantalum, a better candidate for spin-to-charge conversion / Magginetti D., Tian K., Tiwari A. // Solid State Comm. – 2017. – V. 249. – P. 34 - 37.
199. Feinstein, L. G. Factors controlling the structure of sputtered Ta films / Feinstein L. G., Huttemann R. D. // Thin Solid Films. – 1973. – V.16(2) 129-145.
200. Schauer, A. The influence of film thickness on the formation of β -Ta and b.c.c.-Ta / Schauer A., Peters W. // Thin Solid Films. – 1975. – V. 27(1). – P. 95 - 99.
201. Gladczuk, L. Tantalum films for protective coatings of steel / Gladczuk L., Patel A., Paur C. S., Sosnowski M. // Thin Solid Films. – 2004. – V. 467(1-2). – P. 150 - 157.
202. Maeng, S. M. Corrosion studies on α -tantalum and β -tantalum coated steel: diss. Ph.D / Maeng S. M. – New Jersey Institute of Technology, 2005. – 180 p.

203. Alami, J. Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering / Alami J., Eklund P., Andersson J. M. et al. // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515(7-8). – P. 3434 - 3438.
204. Navid, A. A. Nanostructured alpha and beta tantalum formation-Relationship between plasma parameters and microstructure / Navid, A. A., Hodge A. M. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2012. – V. 536. – P. 49 - 56.
205. Hallmann, L. Effect of sputtering parameters and substrate composition on the structure of tantalum thin films / Hallmann L., Ulmer P. // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 282. – P. 1 - 6.
206. Javed, A. The effect of vacuum annealing on the microstructure, mechanical and electrical properties of tantalum films / Javed A., Durrani H. G., Zhu C. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2016. – V. 54. – P. 154 - 158.
207. Guo, X. Stoichiometry and tribological behavior of thick Ta(N) coatings produced by direct current magnetron sputtering (DCMS) / Guo X., Niu Y., Chen M. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 427. – P. 1071 - 1079.
208. Ellis, E.A. Effect of sputter pressure on microstructure and properties of β -Ta thin films / Ellis E. A., Chmielus M., Han S., Baker S. P. // *Acta Mater.* – 2020. – V. 183. – P. 504 - 513.
209. Latif, R. Influence of tantalum's crystal phase growth on the microstructural, electrical and mechanical properties of sputter-deposited tantalum thin film layer / Latif R., Jaafar M. F., Aziz M. F., Rifqi A. et al. // *Int. J. Refract Met. Hard Mater.* – 2020. – V. 92. – 105314.
210. Yuan, Z. L. A new method for deposition of cubic Ta diffusion barrier for Cu metallization / Yuan Z. L., Zhang D. H., Li C. Y. et al. // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 434. – P. 126 – 129.
211. Jiang, A. The structure and stability of β -Ta thin films / Jiang A., Tyson T. A., Axe L., Gladczuk L. et al. // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 479. – P. 166 – 173.
212. Chen, W. Synthesis and characterization of plasma enhanced chemically vapor deposited tantalum films: diss. Ph.D / Chen, W. – New Jersey Institute of Technology, 2008. – 101 p.
213. Захарова, М. А. Особенности изменения структуры покрытий из тантала на поверхности никелида титана после электронно-пучковой обработки / Захарова М. А. // *Материаловедение и металлофизика легких сплавов: сб. науч. тр.* – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – С. 125 – 130.

214. Hoogeveen, R. Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and Ta/Cu multilayers / Hoogeveen R., Moske M., Geisler H., Samwer K. // *Thin Solid Films*. – 1996. – V. 275. – P. 203 - 206.
215. Bernoulli, D. Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition / Bernoulli D., Muller U., Schwarzenberger M., Hauert R., Spolenak R. // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 548. – P. 157 - 161.
216. Wang, J. Low resistivity Ta textured film formed on TaN / Wang J., Xu J., Huang W. et al. // *Thin Solid Films*. – 2018. – V. 658. – P. 33 – 37.
217. Suh, Y. Synthesis and characterization of plasma assisted chemically vapor deposited tantalum / Suh Y., Chen W., Maeng S. et al. // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518(19). – P. 5452 - 5456.
218. Schwartz, N. Impurity Effects in the Nucleation of Alpha (bcc)-Tantalum or Beta-Tantalum Films / Schwartz N., Feit E. D. // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – V. 124. – P. 123 – 131.
219. Lee, C. Characterization of niobium, tantalum and chromium sputtered coatings on steel using eddy currents / Lee C., Danon Y., Mulligan C. // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – 200(7). – P. 2547 – 2556.
220. Heard, H. N. Tantalum CVD coatings: Process, properties, performance: diss. Eng.D / Heard H. N. – University of Surrey, 2020. – 289 p.
221. Clevenger, L. A. The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation, and stress relaxation in tantalum thin films / Clevenger L. A., Mutscheller A., Harper J. M. E. et al. // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 72(10). – P. 4918 - 4924.
222. Liu, L. Annealing effects of tantalum films on Si and SiO₂ substrates in various vacuums / Liu L., Wang Y., Gong H. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90(1). – P. 416 - 420.
223. Knepper, R. Effect of oxygen on the thermomechanical behavior of tantalum thin films during the β - α phase transformation / Knepper R., Stevens B., Bakera S P. // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – 123508.
224. Knepper, R. A. Thermomechanical behavior and microstructure evolution of tantalum thin films during the beta-alpha phase transformation: diss. Eng.D / Knepper R. A. – Cornell University, 2007. – 153 p.

225. Grosser, M. The impact of sputter conditions on the microstructure and on the resistivity of tantalum thin films / Grosser M., Schmid U. // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517(16). – P. 4493 – 4496.
226. Giber, J. Dissolution of anodic Ta₂O₅ layers into polycrystalline tantalum / Giber J., Oechsner H. // *Thin Solid Films*. – 1985. – V. 131. – P. 279 - 287.
227. Frisk, K. Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system / Frisk K., Guillermet A. F. // *J. Alloys Comp.* – 1996. – V. 238. – P. 167 - 179.
228. Shabalin, I. L. Tantalum Carbides. // In: *Ultra-High Temperature Materials II* / Shabalin I. L. – Springer Dordrecht, 2019. – P. 9 – 144.
229. Pan, H. Investigating the structural, mechanical, elastic anisotropy and thermodynamic properties of Ta-C ultrahigh temperature ceramics via first-principles calculations / Pan, H. Yang Z., Zhang H. // *Ceram. Int.* 2025, Volume 51, Issue 8, Pages 10660-10669.
230. Weinberger, R. C. A computational search for the zeta phase in the tantalum carbides / Weinberger R. C., Thompson G. B. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2019. – V. 102. – P. 1454 - 1462.
231. Yang, G. First-principles insights into the stability and mechanical properties of four typical tantalum carbides / Yang G., Zhang W. Y., Ma S. Y. et al // *Vacuum*. – 2025. – V. 234. – 114093.
232. Shvab, S. A. Egorov F. F. Structure and Some Properties of Sintered Tantalum Carbide / Shvab S. A., Egorov F. F. // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 1982. – V. 21. – P. 894 - 897.
233. Kong, J. Sublayer design and ablation resistance of CVD-TaC alternate coatings with different crystallite morphologies for C/C composites / Kong J., Zhang Y., Wang H. et al // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2023. – V. 141. – P. 1-10.
234. Chen, Z. K. Preparation and oxidation behavior of C_f/C-TaC composites / Chen Z. K., Wu Y., Chen Y. H. et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – V. 254. – 123428.
235. Liu, H. Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites: Effects of sintering temperatures / Liu H., Liu L., Ye F., Zhang Z., Zhou Y. J. // *Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32. – P. 3617 - 3625.
236. Zhao, Y. Synthesis and evaluation of TaC nanocrystalline coating with excellent wear resistance, corrosion resistance, and biocompatibility / Zhao Y., Xu J., Peng S. // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47. – P. 20032 - 20044.

237. Dongze, L. V. Microstructure and tribological property of C-TaC coatings on graphite prepared by chemical vapor deposition / Dongze L. V., Chen Z., Xiong X. et al. // Chinese J. Mater. Res. – 2016. – V. 30. – P. 690 - 696.
238. Hong, T. E. TaC_x Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition as Diffusion Barriers for Cu Metallization / Hong T. E., Kim T. H., Jung J. H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V. 97. – P. 127 - 134.
239. Wang, Z. W/TaC/SiC sandwich stack for high temperature applications / Wang Z., Delacruz S., Tsai D. S., Maboudian R. // Ceram. Int. – 2019. – V. 45. – P. 22292 - 22297.
240. Ayvazyan, T. Oxidation mechanisms of tantalum carbides at extreme temperatures / Ayvazyan, T., Vardanyan V., Zargaryan A. et al // J. Europ. Ceram. Soc. – 2026. – V. 46(2). – 117808.
241. Leon, N. D. Elevated Temperature Deformation Mechanisms in Ta₂C / Leon N. D., Wang B., Weinberger C. R., Thompson G. B. // Microc. Microanal. – 2011. – V. 17(S2). – P. 1898 - 1899.
242. Hackett, K. Phase constitution and mechanical properties of carbides in the Ta-C system / Hackett K., Verhoef S., Cutler R.A., Shetty D. K. // J. Am. Ceram Soc. – 2009. – V. 92(10). – P. 2404 - 2407.
243. Hossain, S. Exploring fracture anisotropy in tantalum carbide compounds: A density functional theory approach / Hossain S., Thompson G. B., Weinberger C. R. // J. Am. Ceram. Soc. – 2024. – V. 107(12). – P.7758 -7769.
244. Sevast'yanov, V. G. Low-temperature synthesis of TaC through transparent tantalum-carbon containing gel / Sevast'yanov V. G., Simonenko E. P., Ignatov N. A., Ezhov Yu. S., Kuznetsov N. T. // Inorg. Mater. – 2010. – V. 46. – P. 495 – 500.
245. Lee, Y. Effect of carbon on the growth of TaC crystal derived from organometallic precursors / Lee Y., Kang P., Jung S. et al. // J. Korean Ceram. Soc. –2021. – V. 58. – P. 62 – 68.
246. Zhang, Z. Enhanced densification of TaC coating on graphite substrate via cobalt-assisted liquid phase sintering using wet powder process / Zhang, Z., Pu H., Zhang H., Wang M., Lei X., Tu H. // Mater. Sci. Eng.: B. – 2025. – V. 311. – 117825.
247. Chang, Y. Chemical vapor deposition of tantalum carbide and carbonitride thin films from Me₃CE=Ta(CH₂CMe₃)₃ (E = CH, N) / Chang Y., Chang J., Wu, P., Chiu H. // J. Mater. Chem. – 2003. – V. 13. – P. 365 - 369.

248. Ishizaka, T. Method of plasma enhanced atomic layer deposition of TaC and TaCN films having good adhesion to copper. Патент US7407876B2. Публ. 5.08.2008.
249. Zhu, T. High-speed deposition of porous TaC coatings by halide laser chemical vapor deposition for improving the thermal shock resistance / Zhu, T., Shen Y., Wang B. et al // *J. Alloys Comp.* – 2025. – V. 1046. – 184856.
250. Kumar, S. Chemical Vapor Deposition of TaC/SiC on Graphite Tube and Its Ablation and Microstructure Studies / Kumar S., Mondal S., Kumar A., Ranjan A., Prasad N. E. // *Coatings.* – 2017. – V. 7(7). – 101.
251. Li, X. L. Research progress on tantalum carbide coatings on carbon materials / Li X. L., Dai Y., Wang Z., Wu J. // *New Carbon Mater.* – 2021. – V. 36(6). – P. 1049 – 1059.
252. Kondo, M. Tantalum carbide-coated carbon material and manufacturing method for same. Патент EP2520691A1. Публ. 07.11.2012.
253. Wen, Q. B. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites / Wen Q. B., Xu Y. P., Xu B. B. et al // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – P. 13678 – 13689.
254. Yin, X. M. Hierarchical core-shell structure of NiCo₂O₄ nanosheets and HfC nanowires networks for high performance flexible solid-state hybrid supercapacitor / Yin X. M., Li H. J., Fu Y. Q., et al. // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 392. – 124820.
255. Tian, S. 2.5D carbon/carbon composites modified by in situ grown hafnium carbide nanowires for enhanced electromagnetic shielding properties and oxidation resistance / Tian S., Zhou L., Liang Z. T. et al. *Carbon.* – 2020. – V. 161. – P. 331 – 340.
256. Emig, G. Chemical vapor deposition of hafnium carbide and hafnium nitride / Emig G., Schoch G., Wormer O. // *J. Phys. IV Proceed.* – 1993. – V. 3(C3). – P. 535 - 540.
257. Verdon, C. Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites / Verdon C., Szwedek O., Jacques S., Allemand A., Petitcorps Y. Le // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 230. – P. 124 – 129.
258. Kim, D. Chemical Vapor Deposition of Dense Hafnium Carbide from HfCl₄-C₃H₆-H₂ System for the Protection of Carbon Fibers. / Kim D., Han J., Park C. et al. // *Adv. Eng. Mater.* – 2019. – V. 21. – 1800730.
259. Fu, Y. Microstructure and evolution of hafnium carbide whiskers via polymer-derived ceramics: A novel formation mechanism / Fu Y., Zhang Y., Yan H. et al. // *J. Adv. Ceram.* – 2023. – V. 12(3). – P. 578 – 586.

260. Rahimi, M. N. Functionally graded ultra-high temperature ceramics for hypersonic applications: A numerical study of fracture under high-temperature extremes / Rahimi M. N., Svolos L., Moutsanidis G. // *Eng. Fract. Mech.* – 2026. – V. 332. – 111794.
261. Jayaraman, S. HfB₂ and Hf–B–N hard coatings by chemical vapor deposition / Jayaraman S., Gerbi J. E., Yang Y. et al. // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 200(22–23). – P. 6629 – 6633.
262. Gai, W. A strategy to improve the anti-ablation performance of C/C composites under cyclic oxyacetylene flame: SiC/HfB₂ multi-layer alternating coatings prepared by CVD / Gai W., Zhang Y., Zhang J. et al // *J. Alloys Comp.* – 2025. – V. 1015. – 178803.
263. Lin, Y. Effect of rhenium on corrosion behavior of electrodeposited Co-Cu alloy coating at room temperature and high temperature / Lin Y., Chen Y., Tong Z., Hu Z., Gao Z. // *Mater. Today Comm.* – 2023. – V. 35. – 105579.
264. Liu, C. A long duration and high reliability liquid apogee engine for satellites / Liu C., Chen J., Han H., Wang Y., Zhang Z. // *Acta Astronautica.* – 2004. – V. 55(3–9). –P. 401 - 408.
- 265 Yang, S. A study of CVD growth kinetics and morphological evolution of rhenium from ReCl₅ / Yang S., Tan C., Yu X., Liu K., Wang Z., et al. // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – V. 265. – P. 38 – 45.
266. Lee, S.K. Microstructure of Rhenium Coatings Deposited by CVD on Graphite and Mo Substrates / Lee S.K., Nam D. Y., Bae N. H., Lim S. T., Oh Y.-J. // *Korean J. Met. Mater.* – 2018. – V. 56(3). – P. 197 – 204.
267. Tong, Y. Rhenium coating prepared on carbon substrate by chemical vapor deposition / Tong Y., Bai S., Zhang H., Ye Y. // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. –V. 261. – P. 390 - 395.
268. Wang, J. Black rhenium coating prepared on graphite substrate by electrodeposition in NaCl-KCl-CsCl-K₂ReCl₆ molten salts / Wang J., Zhu L., Ye Y., Zhang H., Bai S. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* – 2017. – V. 68. – P. 54 - 59.
- 269 Qiu, T. HS-PPM simulation for diffusion coefficients of binary and multi-component gas mixtures / Li C., Zhang Y., Ge W. // *AIChE J.* – 2025. V. 71(9). – e18891.
270. Maury, F. Optimization of the Vaporization of Liquid and Solid CVD Precursors: Experimental and Modeling Approaches / Maury F., Duminica F.-D., Senocq F. // *Chem. Vapor Deposition.* – 2007. – V. 13(11) – P. 638 - 643.

271. Li S. Non-equilibrium evaporation of Lennard-Jones fluids: Enskog-Vlasov equation and Hertz-Knudsen model / Li S., Gibelli L., Zhang Y. // *Theor. Appl. Mech. Lett.* –2026. – V. 16(1). – 100628.
272. Hołyst, R. A molecular dynamic test of the Hertz-Knudsen equation for evaporating liquids / Hołyst R., Litniewski M., Jakubczyk D. // *Soft matter.* – 2015. – V. 11(36). – P. 7201 – 7206.
273. Jafari, P. Evaporation Mass Flux: A Predictive Model and Experiments / Jafari P., Masoudi A., Irajizad P. et al. // *Langmuir.* – 2018. – V. 34(39). – P. 11676 – 11684.
274. Ти, В. А. Зависимость скорости сублимации тетрафторида циркония в вакууме от температуры процесса и состава продукта / Ти В. А., Есютин В. С., Щербинин В. П. // *Комплексное использ. минерал. сырья.* – 1990. – Т. 9. – С. 63 - 64.
275. Русаков, И. Ю. Сублимационные и десублимационные процессы фторидной технологии получения циркония, гафния, урана и их аппаратурное оформление: дис. д-р. техн. наук / Русаков И. Ю. – Северск: СТИ НИЯУ МИФИ, 2019. – 370 с.
276. Ерёмин, С.А. Исследование процесса образования карбида гафния на углерод-углеродном композиционном материале в системе $\text{HfCl}_4\text{-CH}_4\text{-Ar}$ / Ерёмин С. А., Аникин В. Н., Сеницын Д. Ю. и др. // *Новые огнеупоры.* – 2017. – Т. 4. – С. 44 - 49.
277. Kleijn, C. R. Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition: a benchmark solution / Kleijn C. R. // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 365. – P. 294 - 306.
278. Zhou, C. Optimization of SiC single crystal growth via numerical simulation: Enhanced mass transport with graphite ring and block design / Zhou C., Lu Z., Li C., Lu Y. et al // *J. Cryst. Growth.* – 2025. – V. 668. – 128283.
279. Dupuis, R. D. III–V semiconductor devices grown by metalorganic chemical vapor deposition—The development of the Swiss Army Knife for semiconductor epitaxial growth / Dupuis, R. D. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2023. – V. 41(6). – 060803.
280. Aithekar, V. Review of Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) Technique / Aithekar V., Samotyia V. // *Ann. Nat. Sci.* – 2019. – V. 5(2). – P. 1-7.
281. Stringfellow, G. B. Epitaxial growth of metastable semiconductor alloys / Stringfellow G. B. // *J. Cryst. Growth.* – 2021. – V. 564. – 126065.

282. Cho, Y. Metal-organic chemical vapour deposition of van der Waals 2D chalcogenides and heterostructures: a review / Cho, Y., Lee W., Song I. et al // *Nanoscale*. – 2025. – V.17(39). – P. 22606-22628.
283. *Plasma Processing of Nanomaterials*. / Ed. by Sankaran R. M. – CRC Press/Taylor & Francis. – 2017. – 430 p.
284. Abyzov, A. M. Chemical Vapor Deposition from metal (Cr, Mo, W) carbonyls in a conical spouted bed vacuum reactor with a downflow reactant feeding / Abyzov A. M. // *Chem. Eng. Sci.* – 2022. – V. 260. – 117916.
285. Uel'skiy, A. A. Carbonyl materials: Preparation, properties, and application / Uel'skiy A. A., Grebennikov A.V., Storozhenko P. A. // *Polym. Sci. Ser.* – 2011. – V. 4. – P. 228 - 235.
286. Isobe, Y. Chemically vapour-deposited Mo/Re double-layer coating on graphite at elevated temperatures / Isobe Y., Yazawa Y., Son P., Miyake M. // *J. Less Comm. Met.* – 1989. – V. 152(2). – P. 239 - 250.
287. Kaplan, L. H. The Deposition of Molybdenum and Tungsten Films from Vapor Decomposition of Carbonyls / Kaplan L. H., d'Heurle F. M. // *J. Electrochem. Soc.* – 1970. – V. 117. – P. 693 – 699.
288. Haubner, R. Novel High-Performance CVD Coatings for Machining Applications / Haubner R., Rauchenwald E., Lessiak M. et al. // *Powder Metall. Progress*. – 2018. – V. 18(2). – P. 128 – 138.
289. Kainz, C. Microstructure, mechanical and thermo-physical properties of CVD TiC_xN_{1-x} coatings on cemented carbide substrates grown with C_2H_6 as C feeding / Kainz C., Schalk N., Tkadletz M. et al. // *Surf. Coating. Technol.* – 2020. – V. 394. – 125868.
290. Fieandt, L. V. On the growth, orientation and hardness of chemical vapor deposited Ti(C,N) / Fieandt L. V., Johansson K., Larsson T. et al. // *Thin Solid Films*. – 2018. – V. 645. – P. 19 – 26.
291. Paseuth, A. Improvement of mechanical properties and cutting performance of modified MT- TiC_xN_{1-x} coating by moderate temperature chemical vapor deposition / Paseuth A., Fukui H., Yamagata K. // *Surf. Coating. Technol.* – 2016. – V. 291. – P. 54 – 61.
292. Qiu, L. Through-process modeling and experimental verification of titanium carbonitride coating prepared by moderate temperature chemical vapor deposition / Qiu L., Du Y., Wang S. Q. // *Surf. Coating. Technol.* – 2019. – V. 359. – P. 278 – 288.

293. Korshunov, A. N. Charge Instability in MIS Structures on Silicon with PECVD Boron Nitride Thin Films / Korshunov A. N., Kosinova M. L., Salman E. G. et al. // *Phys. Status Solidi. A.* – 1992. – V. 133(1). – P. K57 - K60.
294. Волков, С. Л. Равновесное взаимодействие BCl_3 с парами щелочных металлов // Тезисы V Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии / Волков С. Л., Гончаров О. Ю. – Свердловск, 1989. – Т. 1. – С. 60.
295. Hendricks, J. H. Metal and Ceramic Thin Film Growth by Reaction of Alkali Metals with Metal Halides: A New Route for Low Temperature CVD / Hendricks J. H., Aquino M. I., Maslar J. E., Zachariah M. R. // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10(8). – P. 2221 – 2229.
296. Григорьев, М. Ю. Термовосстановительные реакции в процессах экзотермического синтеза нитрида бора методом CVD / Григорьев М. Ю., Филимонов И. А., Кузьмина О. К. // *Журн. неорган. химии.* – 1995. – Т. 40(7). – С. 1105 - 1109.
297. Буров, Ю. М. Получение нитрида бора методом конденсационного горения / Буров Ю. М., Григорьев Ю. М., Давыдова Г. И., Чуканов Н. В. // *Физика горения и взрыва.* – 1996 – № 4. – С. 80 - 85
298. Kalandarishvili, A. G. Experimental Determination of the Saturated Vapor Pressure of Magnesium and Cadmium / Kalandarishvili A. G., Mikheev V. K., Chilingarishvili P. D. // *TVT.* – 1988. – V. 26(5). – P. 1016 – 1018.
299. Hoshino, Y. Production of Tantalum Fine Powder by Reduction of Tantalum Chloride with Zinc Vapor / Hoshino Y., Takeda O., Hoshi M., Sato Y. // *ECS Transactions.* – 2009. – V. 16. – P. 247 - 253.
300. Krenicky, T. Chemical Vapor Deposition of Tantalum Carbide in the $\text{TaBr}_5\text{-CCl}_4\text{-Cd}$ System / Krenicky T., Goncharov O. Y., Kuchar J., et al // *Coatings.* – 2024. – V. 14. – 547.
301. Goncharov, O. Yu. Tantalum chemical vapour deposition on steel and tungsten substrates in the $\text{TaBr}_5\text{-Cd-He}$ system / Goncharov O. Yu., Sapagina I. V., Faizullin R. R., Baldaev L. Kh. // *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – V. 377. – 124893.
302. Okabe, T. H. Production of Tantalum Powder by Magnesiothermic Reduction of Feed Preform / Okabe N. H., Sato N., Mitsuda Y., Ono S. // *Mater. Trans.* – 2003. – V 44(12). – P. 2646 – 2653.
303. Hwang, S. M. Preparation of tantalum metal powder by magnesium gas reduction of tantalum pentoxide with different initial particle size / Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 2021. – V. 100. – 105620.

304. Yasuda, K. Processes for Production of Solar-Grade Silicon Using Hydrogen Reduction and/or Thermal Decomposition / Yasuda K., Morita K., Okabe T. H. // *Energy Technol.* – 2014. – V. 2(2). – P. 141 - 154.
305. Uesawa, N. Kinetic study on gas phase zinc reduction of silicon tetrachloride / Uesawa N., Shen P., Inasawa S., Miyoshi A., Yamaguchi Y. // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 168. – P.889–895.
306. Inasawa, S. Experimental and numerical approaches on the effect of gas flow on the formation of tens-square-cm-scale mat of silicon nanowires from SiCl₄ and zinc vapor / Inasawa S., Inoue K. // *J. Cryst. Growth.* – 2019. – V. 520. – P. 11 - 17.
307. Kouji, Y. Aluminum Subhalide as a Reductant for Metallothermic Reduction / Kouji Y., Kunio S., Toru O. H. // *High Temp. Mater. Processes.* – 2011. – V. 30(4). – P. 411 - 423.
308. Yasuda, K. Production of Solar-grade Silicon by Halidothemic Reduction of Silicon Tetrachloride / Yasuda K., Saegusa K., Okabe T. H. // *Metall. Mater. Trans. B.* – 2011. – V. 42. – P. 37 – 49.
309. Fanfani, A. Cadmium in biological samples and site-specific cancer risk and mortality: A systematic review of original articles and meta-analyses / Fanfani A., Papini S., Bortolotti E., et al // *Cancer Epidemiol.* – 2024. – V. 92. – 02550.
310. Binnewies, M. Chemical Vapor Transport Reactions – Arguments for Choosing a Suitable Transport Agent / Binnewies M., Schmidt M., Schmidt P. // *ZAAC.* – 2017. – V. 643(21). – P. 1295 – 1311.
311. Pahlavan, S. Pitting corrosion of martensitic stainless steel in halide bearing solutions / Pahlavan S., Moazen S., Taji I. et al // *Corros. Sci.* – 2016. – V. 112. – P. 233 - 240.
312. Kappes, M. A. Localized corrosion and stress corrosion cracking of stainless steels in halides other than chlorides solutions: a review / Kappes, M. A. // *Corros. Rev.* – 2020. – V. 38(1). – P. 1 - 24.
313. Bresciani, G. The reactivity of halides of high valent groups 5 and 6 metals with oxygen and nitrogen organic donors and the parallelism with related chemistry of main groups / Bresciani G., Marchetti F., Pampaloni G. // *Coord. Chem. Rev.* – 2023. – V. 496. – 215399.
314. Takeda, O. Rare Earth, Titanium Group Metals, and Reactive Metals Production // *Treatise on Process Metallurgy* / Ed by Seetharaman S. – Elsevier, 2024. – P. 697 – 750.

315. Oppermann, H. Gleichgewichtsmessungen im System Molybdän-Brom (Equilibrium measurements in the system molybdenum-bromine) / Oppermann H. // *Z Anorg. Allgem. Chem.* – 1975. – V. 395(2–3). – P. 249 – 261.
316. Jehn, H. Mo: Molybdenum / Jehn H., Kurtz W., Schneider D., Trobisch U., Wagner J. – Berlin: Springer-Verlag, 1989. – 391 p.
317. Shchukarev, S. A. Thermodynamic Studies Of Chlorine Compounds Of Molybdenum And Tungsten / Shchukarev S. A., Suvorov A. V. // *Vestnik LGU, ser. Khim.* – 1961. – V. 4(1). – P. 87 – 99.
318. Grönke, M. Synthesis and characterization of layered transition metal trihalides MCl_3 ($M = Ru, Mo, Ti, Cr$) and CrX_3 ($X = Cl, Br, I$) : diss. Ph.D / Grönke, M. – Universität Cottbus-Senftenberg, 2020. – 162 p.
319. Курбанов, А. Р. К вопросу о термодинамике хлоридов тантала / Курбанов А. Р., Суворов А. В., Щукарев С. А., Новиков Г. Н. // *ЖНХ.* – 1964.- Т. 9 (3). – С. 520 – 525.
320. Sadoway, D. R. Vapour pressures of solid and liquid $NbCl_5$ and $TaCl_5$ / Sadoway D. R., Flengas S. N. // *Canad. J. Chem.* – 2011. – V. 54(11). – P. 1692 – 1699.
321. McCarley, R. E. The Equilibrium Phase Diagrams for the Tantalum-Tantalum Bromide and Tantalum-Tantalum Iodide Systems / McCarley R. E., Boatman J. C. // *Inorg. Chem.* – 1965. – V. 4(10). – P. 1486 – 1491.
322. Westland, A. D. Thermochemistry of tantalum(V) bromide / Westland A. D. // *Canad. J. Chem.* – 1979. – V. 57(19). – P. 2665 - 2668.
323. Fairbrother, V. F. The Chemistry of Niobium and Tantalum // *Topics in Inorganic and General Chemistry* / Ed. by Robinson H. P. L.– Elsevier, 1967. – 243 p.
324. Türler, A. Evidence for relativistic effects in the chemistry of element 104 / Türler A., Buklanov G.V., Eichler B. et al. // *J. Alloys Comp.* – 1998. – V. 271 – 273. – P. 287 – 291.
325. Palko, A. A. The Vapor Pressures of Zirconium Tetrachloride and Hafnium Tetrachloride / Palko A. A., Ryon A. D., Kuhn D. W. // *J. Phys. Chem.* – 1958. – V. 62(3). – P. 319 – 322.
326. Tangri, R. P. Vapour pressure measurement of zirconium chloride and hafnium chloride by the transpiration technique / Tangri R. P., Bose D. K. // *Thermochimica Acta.* – 1994. – V. 244. – P. 249 – 256.
327. Stevenson, F. D. Vapor Pressure of Hafnium (IV) Iodide / Stevenson F. D. and Wicks C. E. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1965. – V. 10(1). – P. 33 – 36.

328. Marsh, K. N. Vapor Pressure of Dichlorosilane, Trichlorosilane, and Tetrachlorosilane from 300 K to 420 K / Marsh K. N., Morris T. K., Peterson G. P. et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2016. – V. 61(8). – P. 2799 – 2804.
329. Лapidус, И. И. Расчёт теплоёмкости паров галоидозамещенных моносилана и метана / Лapidус И. И., Сейфер А. Л., Нисельсон Л. А. // *ТВТ.* – 1968. – Т. 6(1). – С. 62 – 67.
330. Pohland, E. Zur Kenntnisdes Siliziumtetrabromids / Pohland E. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1931. – V. 201. – P. 265 - 281.
331. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 105th edition* / Ed. by Rumble J. R. – CRC Press, 2024-2025. – 1604 p.
332. Stull, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds / Stull D. R. // *Ind. Eng. Chem.* – 1947. – V. 39(4). – P. 517 – 540.
333. Peacock, R. D. Rhenium / *The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium* // Ed. by Kemmitt R. D. W., Peacock R. D. – Pergamon Press, 1973. – P. 905 – 978.
334. Vahlas, C. Liquid and Solid Precursor Delivery Systems in Gas Phase Processes / Vahlas C., Caussat B., Gladfelter W. L. et al // *Recent Patents Mater. Sci.* – 2015. – V. 8(2). – P. 91 – 108.
335. Astié, V., Millon C., Manuel J. D., Bartasyte A. Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition // *Chemical Vapor Deposition for Nanotechnology* / Ed. by Mandracci P. – UK : IntechOpen, 2019. – 164 p.
336. Vahlas, C. Solvent free method for intense vaporization of solid molecular and inorganic compounds / Vahlas C., Guillon H., Senocq F. et al. // *Gases Instrument.* – 2009. – P. 8 - 11.
337. Wang, H. Primary nucleation-dominated chemical vapor deposition growth for uniform graphene monolayers on dielectric substrate / Wang H. Xue X., Jiang Q. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – P. 11004 – 11008.
338. Xie, H. H₂O-etchant-promoted synthesis of high-quality graphene on glass and its application in see-through thermochromic displays / Xie H., Cui K., Cui L. et al. // *Small.* – 2020. – V. 16(4). – e1905485.
339. Park, J. H. Large-area monolayer hexagonal boron nitride on Pt foil / Park J. H., Park J. C., Yun S. J. et al. // *ACS Nano.* – 2014. – V. 8. – P. 8520 – 8528.
340. Andre, C.L. Bubbler for constant vapor delivery of a solid chemical / Andre C.L., El-Zein N., Tran N. // *J. Cryst. Growth.* – V. 298. – 2007. – P. 168-171.

341. Maslar, J. E. Apparatus for Characterizing Gas-Phase Chemical Precursor Delivery for Thin Film Deposition Processes / Maslar J. E., Kimes W. A., Sperling B. A. // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2019. – V. 124. – P. 1 - 15.
342. Zhang, Z. W. Robust epitaxial growth of two dimensional heterostructures, multiheterostructures, and superlattices / Zhang Z. W., Chen P., Duan X. et al. // *Science.* – 2017. – V. 357. – P. 788 – 792.
343. Sahoo, P. K. One-pot growth of two-dimensional lateral heterostructures via sequential edge-epitaxy / Sahoo P. K., Memaran S., Xin Y. et al. // *Nature.* – 2018. – V. 553. – P.63– 67.
344. Wu, J. Controlled synthesis of high-mobility atomically thin bismuth oxyselenide crystals / Wu J., Tan C., Tan Z. et al. // *Nano Lett.* – 2017. – V. 17. – P. 3021 – 3026.
345. Jia, K. Copper-containing carbon feedstock for growing superclean graphene / Jia K. Zhang J., Lin L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – P. 7670 – 7674.
346. Cleary, J. M. Solid precursor-based delivery of fluid utilizing controlled solids morphology / Cleary J. M., Arno J. I., Hendrix B. C. et al. Патент US20140329025A1. Публ. 06.11.2014.
347. Molodyk, A. A. Phase diagram and isotope effect in $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ cobaltites exhibiting spin-state transitions / Molodyk A. A., Gorbenko O. Yu, Kaul A. R. et al. // *J. Alloys Comp.* – 1997. – V. 251. – P. 337 – 341.
348. Gorbenko, O. Yu. Growth of LaNiO_3 thin films on MgO by flash MOCVD / Gorbenko O. Yu., Bosak A. A. // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – V. 186(1-2). – P. 181-188.
349. Studebaker, D. B. Liquid source metal–organic chemical-vapor deposition of high-quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on polycrystalline silver substrates / Studebaker D. B., Zhang J., Marks Y. J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P.1253 – 1255.
350. Matsuno, S. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films with yttria stabilized zirconia buffer layer on metal substrate by liquid source chemical vapor deposition using tetrahydrofuran solution of β -diketonates / Matsuno S., Umemura T., Uchikawa F., Ikeda B. // *Jap. J. Applied Phys.* – 1995. – V. 34(5R). – P. 2293 – 2299.
351. Sénateur J. P., Madar R., Weiss F. et al. Procédé et Dispositif d'Introduction de Précurseur dans une Enceinte de Dépôt Chimique en Phase Vapeur. Патент FR2707671B1. Публ. 12.07.1993.

352. Senateur, J. P. Application of Pulsed Injection MOCVD to the Deposition of Dielectric and Ferroelectric Oxide Layers and Superlattices / Senateur J. P., Lindner J., Weiss F. et al. // MRS Online Proceed. Lib. – 1999. – V. 606. – 33.
353. Gorbenko, O. Y. Epitaxial BaTiO₃ films grown by aerosol MOCVD / Gorbenko O. Y., Kaul A. R., Wahl G. // Chem. Vapour Deposit. – 1997. – V. 3(4). – P. 193 – 196.
354. Spitz J., Viguie J. C. Metodo e apparecchio per la produzione di un film sottile uniforme. Патент FR2110622. Публ. 02.06.1972.
355. Jiang, B. Batch synthesis of transfer-free graphene with wafer-scale uniformity / Jiang B. Zhao Q., Zhang Z. et al. // Nano Res. – 2020. – V. 13. – P. 1564 – 1570.
356. Deng, B., Hsu P.C., Chen G. et al. Roll-to-roll encapsulation of metal nanowires between graphene and plastic substrate for high-performance flexible transparent electrodes / Deng B., Hsu P.C., Chen G. et al. // Nano Lett. – 2015. – V. 15. – P. 4206 – 4213.
357. Deng, B. Scalable and ultrafast epitaxial growth of single-crystal graphene wafers for electrically tunable liquid-crystal microlens arrays / Deng B., Xin Z., Xue R. et al. // Sci. Bull. – 2019. – V. 64. – P. 659 – 668.
358. Tang, L. Vertical chemical vapor deposition growth of highly uniform 2D transition metal dichalcogenides / Tang L., Li T., Luo Y. et al. // ACS Nano. – 2020. – V. 4. – P. 4646 – 4653.
359. Hocking, M. G. Metallic and ceramic coatings: production, high temperature properties and applications // Hocking M. G., Vasantasree V., Sidky P. S. – UK: Longman: Essex, 1989. – 670 p.
360. Xu, J., Hu J., Li Q., et al. Fast batch production of high-quality graphene films in a sealed thermal molecular movement system / Xu J., Hu J., Li Q., et al. // Small. – 2017. – V. 13. – 1700651.
361. Li, Y., Sun L., Chang Z. et al. Large single-crystal Cu foils with high-index facets by strain-engineered anomalous grain growth / Li Y., Sun L., Chang Z. et al. // Adv. Mater. – 2020. – V. 32. – e2002034.
362. Шкретов, Ю. П. Установки для получения жаростойких диффузионных покрытий газовым циркуляционным способом на наружных и внутренних поверхностях рабочих лопаток ГТД и ГТУ / Шкретов Ю. П., Викулина Л. М., Терёхин А. М. // Упрочняющие технол. и покрыт. – 2009. – № 10. – С. 50 - 56.

363. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. – М.:Металлургия, 1994. – 352с.
364. Yungman, V.S. Thermal constants of substances 8 vol.set / Yungman V.S., Glushko V.P., Medvedev V.A., Gurvich L.V. – New York : Begell House : John Wiley, 1999. – 6592p.
365. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств. / Карапетьянц М.Х. – М.: Наука, 1965. – 403 с.
366. Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. 2-е изд., перераб. и доп. / Морачевский А.Г., Сладков И.Б. – СПб: Лань, 2024. – 208 с.
367. Moiseev, G. K. Some calculations methods for estimation of thermodynamical and thermochemical properties of inorganic compounds / Moiseev G.K., Sestak J. // Prog. Crystal Growth Charact. Mater. – 1995. – V. 30 (1). – P. 23 – 81.
368. Моисеев, Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Маршук Л. А., Ильиных Н. И. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
369. Spencer, P. J. Estimation of thermodynamic data for metallurgical application / Spencer P. J. // Thermochem. Acta. – 1998. – V. 314. – № 1-2. – P. 1 - 21.
370. Моисеев, Г. К. О возможности согласования стандартных энтропий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем. / Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Доклады РАН. – 1999. – Т. 367(2). – С. 208 - 214.
371. Воронин, Г. Ф. Прогноз термодинамических свойств и устойчивости соединений в гомологических рядах / Воронин Г. Ф., Зайцева И. А. // ЖФХ. – 1996. – Т. 70(7). – С. 1201 - 1205.
372. Гончаров, О.Ю. Теплоёмкость и энтропия редкоземельных алюмо-, галло- и феррогранатов / Гончаров О.Ю., Воробьев Ю.П. // ЖФХ. – 1999. – Т. 73. – № 1. – С. 27 - 31.
373. Leitner, J. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., et al. // Thermochem. Acta. – 2003. – V. 395. – P. 27 - 46.
374. Arzpeyma, G. On the prediction of Gibbs free energy of mixing of binary liquid alloys / Arzpeyma G., Gheribi A. E., Medraj M. // J. Chem. Thermodyn. – 2013. – V. 57. – P. 82 – 91.

375. Goncharov, O.Yu. Correlation model to estimate the thermodynamic properties / Goncharov O.Yu. // *J. Theoret. Comp. Chem.* – 2017. – V. 16. – № 6. – 1750050.
376. Jak, E. Thermodynamic Optimization of the Systems PbO-SiO₂, PbO-ZnO, ZnO-SiO₂ and PbO-ZnO-SiO₂ / Jak E., Degterov S., Wu P., et al. // *Metal. Mater. Trans. B.* – 1997. – V. 28. – P. 1011 - 1018.
377. Гончаров, О.Ю. Оценка содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол / Гончаров О.Ю., Канунникова О.М. // *ЖФХ.* – 2009. – Т.83. – №12. – С. 2205 - 2210.
378. Гурвич, Л. В. Аналитическое представление табулированных значений термодинамических свойств газов / Гурвич Л.В., Ртищева Н.П. // *ТВТ.* – 1965. – Т. 3. – № 1. – С. 33 - 46.
379. Гончаров, О. Ю. Оценка термодинамических свойств химических соединений в системах Me-Si-O, Fe-Si-B, Fe-Cr-B и в некоторых системах, используемых для получения покрытий / О. Ю. Гончаров // *Хим. физика и мезоскопия.* – 2024. – Т. 26. – С. 306 - 316.
380. Копыто, М. Thermodynamic properties of Sb₂O₃-SiO₂ and PbO-Sb₂O₃-SiO₂ liquid solutions / Копыто М., Przybyło W., Onderka B., Fitzner K. // *Arch. Metal. Mater.* – 2009. – V.54(3). – P. 811 - 822.
381. Hoebbel, D. Determination of silicate anion constitution in glassy and crystalline lead silicates using an improved TMS technique / Hoebbel D., Götz J., Vargha A., Wieker W. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1984. – V. 69(1) – P. 149-159.
382. Novikov, V. K. Chemical thermodynamics and elements of structure in oxide melts. / Novikov V. K., Spiridonov M. A., Sangalova I. S. // *J. Phys.: Conf. Ser. Part.1.* – 2008. – V. 98. – 012020.
383. Kohara, S. Lead silicate glasses: Binary network-former glasses with large amounts of free volume / Kohara S., Ohno H., Takata M., et al. // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – 134209.
384. Гончаров, О.Ю. Оценка содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол / О. Ю. Гончаров, О. М. Канунникова // *Журнал физической химии.* – 2009. – Т. 83. – № 12. – С. 2205 - 2210.
385. Шульц, М.М. Термодинамика и химическое строение оксидных расплавов и стекол / Шульц М.М. // *Физика и химия стекла.* – 1998. –Т. 24(3). – С. 326 - 333.

386. Navrotsky, A. The Tetrahedral Framework in Glasses and Melts-Inferences from Molecular Orbital Calculations and Implications for Structure, Thermodynamics, and Physical Properties / Navrotsky A., Geisinger K.L., McMillan P., Gibbs G.V. // *Phys. Chem. Minerals.* – 1985. – V. 11. – P. 284 - 294.
387. Райт, А. К. Дифракционные исследования стекол: первые 70 лет / Райт А. К. // *Физ. хим. стекла.* – 1998. – Т. 24(3). – С. 218 - 265.
388. Takaishi, T. Structural Study on PbO–SiO₂ Glasses by X-Ray and Neutron Diffraction and ²⁹Si MAS NMR Measurements / Takaishi T., Takahashi M., Jin J. et al // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88. – P. 1591-1596.
389. Канунникова, О. М. X-ray photoelectron analysis of lead-silicate glass structure / Канунникова О.М., Goncharov O.Y. // *J. Appl. Spectrosc.* – 2009. – V. 76. – P. 194 – 202.
390. Канунникова, О.М. Исследование строения тонких силикатных пленок методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии / Канунникова О.М. // *Перспективные материалы.* – 2006. – № 6. – С. 88 - 92.
391. Канунникова, О. М. Рентгеноэлектронный анализ строения свинцово-силикатных стекол / О. М. Канунникова, О. Ю. Гончаров // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2009. – Т. 76. – № 2. – С. 209 - 218.
392. Wagner, C. Reaction types in the oxidation of alloys / Wagner C. // *Z. Electrochem.* – 1959. – V. 63. – P. 772 - 882.
393. Rapp, R. A. Kinetics, microstructures, and mechanism of internal oxidation, its effect and prevention in high-temperature alloy oxidation / Rapp R. A. // *Corrosion.* – 1965. – V. 21(12). – P. 382 - 400.
394. Douglass, D. L. A Critique of Internal Oxidation in Alloys During the Post-Wagner Era / Douglass D. L. // *Oxid. Metals.* – 1995. – V. 44(1/2). – P. 81 - 111.
395. Young, D. J. Predicting Internal Oxidation: Building on the Wagner Model / Young, D. J. // *Mater. Sci. Forum.* – 2011. – V. 696. – P.1–11.
396. Meijering, J. L. Internal oxidation in alloy / Meijering J. L. // *Adv. Mater. Sci.* – 1971. – V. 5. – P. 1 - 81.
397. Gesmundo, F. The Formation of Two Layers in the Internal Oxidation of Binary Alloys by Two Oxidants in the Absence of External Scales / Gesmundo F., Niu Y. // *Oxid. Metals.* – 1999. – V. 51(1/2). – P. 129 - 158.

398. Philibert, J. Grain boundary diffusion and oxidation processes / Philibert J. // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 117. – P. 7 – 11.
399. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов. Пер. англ. Штейнберга А. А. / Биркс Н., Майер Д. – М.: Metallurgia, 1987. – 183с.
400. Goncharov, O. Yu. Thermodynamic assessment of high-temperature oxidation of Fe-Cr alloys in air / Goncharov O.Yu. // *Inorg. Mater.* – 2004. – V. 40. – P. 1295 – 1300.
401. Байков, А.А. Собрание трудов. Т.2: Труды в области металлографии (металловедения), теории металлургических процессов, общей и физической химии / Байков А. А. – М.-Л.: изд. АН СССР, 1948. – С. 531 - 546.
402. Гончаров, О. Ю. Состав поверхностных слоев, образующихся при получении аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₅V₁₅ / Гончаров О. Ю., Канунникова О. М., Шаков А. А., Ломаева С. Ф. // *ФММ*. – 2001. – Т. 91(6). – С. 64 - 71.
403. Гончаров, О. Ю. Высокотемпературное окисление сплавов Fe-Cr на воздухе / Гончаров О. Ю., Канунникова О. М. // *Неорг. матер.* – 2007. – Т. 43(5). – С. 588 - 592.
404. Гончаров, О. Ю. Комплексный подход к исследованию состава и структуры многокомпонентных систем / Гончаров О. Ю., Канунникова О. М. // *Зав. лаб.* – 2012. – Т. 78(9). – С. 36 - 41.
405. Labun, P. A. Microstructural investigation of the oxidation of an Fe-3pct Cr alloy / Labun P. A., Covington J., Kuroda K., Welsch G., Mitchell T. E. // *Met. Trans.* – 1982. – V.3a. – P. 2103 - 2112.
406. Kahveci, A. I. Oxidation of Fe-3 Wt.% Cr Alloy / Kahveci A. I., Welsch G. E. // *Oxid. Metals*. – 1986. – V.26(3/4). – P. 213 - 230.
407. Tsuji, K. Nondestructive depth profiling of oxidized Fe-Cr alloy by the glancing-incidence and takeoff fluorescence method / Tsuji K., Hirokawa K. // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 103. – P. 451 - 458.
408. Pinho, P. Experimental and theoretical study on Fe-Cr-O thin films: from fine structure to macroscopic behavior: diss. Ph.D / Pinho P. – Université Paris-Saclay, 2022. – 203 p.
409. Гончарова, Н. В. Термодинамическая оценка растворимости азота в сплавах Fe-Cr / Гончарова Н. В., Махнева Т. М. // *ФХОМ*. – 2000. – №.1. – С. 81 - 85.
410. Тылкин, М. А. Изменение фазового состава окалины и структуры сталей при высокотемпературном окислении / Тылкин М. А., Плотникова Л. П., Семенова Л. М., Евтушенко И. Д. // *МиТОМ*. – 1981. – №3. – С. 44 - 47.

411. Kučera, J. Krystalografická struktura a chemické složení okují vzniklých na povrchu oceli Fe-Cr-C při 1100°C / Kučera J., Haiduga M., Strnský K. // *Kokové mater.* – 1993. – T. 31(1). – S. 65 - 75.
412. Saeki, I. Growth process of protective oxides formed on type 340 and 430 stainless steel at 1273 K / Saeki I., Saito T., Furuichi R. et al. // *Corrosion Sci.* – 1998. – V. 40(8). – P. 1295 - 1302.
413. Suzuki, S. AES/GDS Characterization of Thin Oxide Films on Fe-Cr Sheet Steels / Suzuki S., Suzuki K. // *Surf. Interface Anal.* – 1991. – V. 17. – P. 551 - 555.
414. Chen, J. Microstructure and wear resistance of Fe-based hardfacing layer prepared by flux-cored wire feeding MAG welding process / Chen J., Xie W., Liu R. et al // *Weld World.* – 2022. – V. 66. – P. 175–185.
415. Hwang, Y. J. Fe-Cr-Mo-B-Si-C Metamorphic Alloy Coating with Excellent Wear Resistance Fabricated via High-Velocity Oxygen Fuel Thermal Spray Process / Hwang Y. J., Cho Y. H., Ham G. S. et al // *Materials.* – 2025. – V. 18(18). – Article4241.
416. Пустов, Ю. А. Релаксация структуры и коррозионная стойкость аморфных сплавов Fe-Cr-B / Пустов Ю. А., Балдохин Ю. В. // *Коррозия и защита от коррозии металлов и сплавов: сб. науч. тр.; ред. Пирогов А. И.* – М.: *Металлургия*, 1985. – С. 46 - 53.
417. Warski, T. Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy / Warski T., Gutiérrez J., Orue I. et al // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2025. – V. 202. – 112687.
418. Ceniga, L. The influence of heat treatment on the Barkhausen effect in the Fe-Cr-B amorphous alloy / Ceniga L., Novak L., Kisdi-Koszo E. // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1999. – V. 196/197. – P. 154 - 155.
419. Kekalo, I. B. Processes of structural relaxation in the amorphous alloy Co₆₉Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B₁₁ with a near-zero magnetostriction and their effect on the magnetic properties and the characteristics of magnetic noise caused by Barkhausen jumps / Kekalo, I.B., Lubyanyi, D.Z., Mogil'nikov, P.S. et al // *Phys. Metals Metallogr.* – 2015. – V. 116. – P. 645–655.
420. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances. 3rd ed. / Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. – New York: VCH-Verlag, 1996. – 1870p.
421. Poletti, M. G. Assessment of the ternary Fe–Si–B phase diagram / Poletti M. G., Battezzati L. // *Calphad.* – 2013. – V. 43. – P. 40 - 47.

422. Гончаров, О. Ю. Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления сплавов системы Fe-Cr на воздухе / О. Ю. Гончаров // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1476 - 1482.
423. Tang, Y.-Y. High-Temperature Oxidation Behavior of TiN-, Cr-, and TiN–Cr PVD-Coated Zircaloy 4 Alloy at 1200 °C / Tang Y.-Y., Chang Y.-L., Luo W., Tang D.-W. // Materials. – 2025. – V. 18. – 1692.
424. Jacob, Y. P. The effect of gas composition on the isothermal oxidation behaviour of PM chromium / Jacob Y. P., Haanappel V. A. C., Stroosnijder M. F. et al. // Corrosion Sci. – 2002. – V. 44(9). – P. 2027 - 2039.
425. Lou, B.-S. High Temperature Oxidation Behaviors of CrN_x and Cr-Si-N Thin Films at 1000 °C / Lou B.-S., Chang Y.-C., Lee, J.-W. // Coatings. – 2019. – V. 9. – P. 540.
426. Xu, S. Microstructural evolution and mechanism of a gradient multilayer CrN coating during isothermal oxidation / Xu S., Xia Y., Peng J. et al // Surf. Coat. Technol. – 2025. – V. 505. – 132109.
427. Taylor, J.R. Thermodynamic assessment of the Cr-Fe-O system / Taylor J.R., Dinsdale A.T. // Z. Metallk. – 1993. – V. 84(5). – P. 335 - 345.
428. Косицина, И. И. Особенности нитридообразования в высокохромистых сплавах / Косицина И. И., Кабанова И. Г. // Изв. АН. сер. физическая. – 2003. – Т.67(7). – С. 944 - 947.
429. Повстугар, В. И. Разложение сложных рентгенофотоэлектронных спектров с помощью быстрого дискретного преобразования Фурье и улучшенной процедурой сходимости решения. Оценка применимости методики. / Повстугар В. И., Шаков А. А., Михайлова С. С. и др. // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53(8). – С. 795 - 799.
430. Nefedov, V.I. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces / Nefedov V.I. – London: CRC Press, 2023. – 200 p.
431. Li, M. Study of defect evolution by TEM with in situ ion irradiation and coordinated modeling / Li, M., Kirk M. A., Baldo P. M. et al // Philos. Magazine. – 2012. – V. 92(16). – P. 2048–2078.
432. Goncharov, O. Y. Formation of surface layers on Fe₇₀Si₁₅B₁₅ alloy upon heating in an inert atmosphere with air impurities / Goncharov O. Y., Beltyukov A. L., Ladyanov V. I. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2019. – V. 93(2). – P. 375 –3 80.

433. Канунникова, О. М. Оценка структурного состояния тонких поверхностных слоев аморфных сплавов / Канунникова О. М., Гончаров О. Ю., Ладьянов В. И. // Хим. физ. мезоскопия. – 2015. – Т. 17(1). – С. 97 - 104.
434. Tanabe, T. Oxidation Behavior of Amorphous and Crystallized Fe₇₈Si₉B₁₃ Alloys / Tanabe T., Fujii H., Asaki Z. // Mater. Trans. JIM. – 1989. – V. 30(8). – P. 566 - 574.
435. Холзаков, А. В. Химическое строение поверхностных слоев сплава Fe₇₈B₁₃Si₉ в твердом и жидком состояниях / Холзаков А. В. // Поверхность. Рентген. синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. – № 12. – С. 48 - 53.
436. Олянина, Н. В. Влияние поверхностной пленки на результаты измерения вязкости расплава Co₈₃B₁₇ методом крутильных колебаний / Олянина Н. В., Бельтюков А. Л., Гончаров О. Ю., Ладьянов В. И. // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 83 - 90.
437. Гончаров, О. Ю. Влияние температуры и примесей в газовой фазе на состав поверхностных слоев сплавов системы Co–B / О. Ю. Гончаров, Н. В. Олянина, А. Л. Бельтюков, В. И. Ладьянов // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 5. – С. 842 – 848.
438. Bel'tyukov, A. L. Features of polytherms of the viscosity of Fe–B melts / Bel'tyukov A. L., Goncharov O. Y., Lad'yanov V. I. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2017. – Т. 91(10). – С. 1919 - 1924.
439. Шмакова, К. Ю. Вязкость сплавов системы железо-бор-кремний / Шмакова К. Ю., Баум Б. А., Тягунов Г. В. и др. // Расплавы. – 2000. – № 5. – С. 90 - 95.
440. Fu, T. Oxidation Protection of High-Temperature Coatings on the Surface of Mo-Based Alloys – A Review / Fu T., Shen F., Zhang Y. et al // Coatings. – 2022. – V. 12(2). – P.141.
441. Olsson, C.-O. A. Passive films on stainless steels/chemistry, structure and growth / Olsson C.-O. A., Landolt D. // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48(9). – P. 1093 - 1104.
442. Гончаров, О. Ю. Оценка состава окалина на железо-молибденовых сплавах / О. Ю. Гончаров, Ф. З. Гильмутдинов // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 74 - 78.
443. Мровец, С. Современные жаростойкие материалы. Справочник. Пер. с польск. / Мровец С., Вербер Т. – М.: Металлургия, 1986. – 360 с.
444. Goncharov, O. Yu. Chemical Vapor Deposition of Mo, Re, and Ta Films / Goncharov, O. Yu., Faizullin R. R., Shadrin M. G., Kanunnikov M. F. // Inorg. Mater. (Rus.) – 1999. – V. 35(10). – P. 985 - 988.

445. Goncharov, O.Yu. Gas-Phase Reduction of Molybdenum and Tantalum Chlorides with Cadmium and Zinc / Goncharov O. Yu., Faizullin R. R., Shadrin M. G. // *Inorg. Mater. (Rus.)* – 1999. – V. 35(9). – P. 895 - 898.
446. Goncharov, O. Yu. Thermodynamic analysis of Ta chemical vapor deposition via the reduction of tantalum halides with cadmium and zinc / Goncharov O. Yu., Faizullin R. R., Guskov V. N., Baldaev L. Kh. // *Inorg. Mater. (Rus.)* – 2015. – V.51(6). – P. 593 - 597.
447. Juppo, M. Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of MoCl₅ and Zn / Juppo M., Vehkamäki M., Ritala M., Leskelä M. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1998. – V. 16(5). – P. 2845 – 2850.
448. Okamoto, H. Cd-Cu (Cadmium-Copper) / Okamoto H. // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2013. – V. 34. – P. 65.
449. Tang, Y. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Cu-Zn, Cu-Se and Zn-Se Binary Systems. / Tang Y., Ma J., Han D. // *Metals.* – 2022. – V. 12. – 1401.
450. Медведев, И. А. Цинкотермическое восстановление пентахлорида тантала: дисс. канд. техн. наук: 05.16.02 / Медведев И. А. – М.: Гиредмет, 2006. – 125 с.
451. Goncharov O. Yu. Thermodynamics of the Chemical Vapor Deposition of Carbides in the System TaBr₅-CCl₄-Cd / Goncharov O. Yu. // *Inorg. Mater. (Rus)* – 2001. – V. 37. – P. 237 – 242.
452. Eriksson, G. ChemSage -A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria / Eriksson G., Hack K. // *Metall. Trans. B.* – 1990. – 21. – P. 1013 – 1023.
453. Bittermann, H. Critical Assessment and Thermodynamic Calculation of the Binari System Hafnium-Carbon (Hf-C) / Bittermann H., Rogl P. // *J. Phase Equilib.* –1997. - V. 18(4). – P. 344 – 356.
454. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т., пер. с англ. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.
455. Левеншпиль, О. Химическая реакционная инженерия / Левеншпиль О., пер. с англ. Northwestern Polytechnical Univ. Press, 2021. – 484 с.
456. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Франк-Каменецкий Д. А. – 4-е изд. – М. : Интеллект, 2008. – 408 с.
457. Черепанов, В. А. Химическая кинетика: учебник для вузов / Черепанов В. А., Аксенова Т. В. – М. : Изд. Юрайт, 2025. – 130 с.

458. Бокштейн, Б. С. Диффузия и диффузионно-контролируемые процессы в металлах и сплавах / Бокштейн Б. С., Похвиснев Ю. В. – М. : ЛитРес, 2021. – 110 с.
459. Дыбков, В. И. Кинетика твердофазных химических реакций / Дыбков В. И. – Киев: Наукова думка, 1992. – 176 с.
460. Perepezko, J. H. Initial phase formation during interdiffusion / Perepezko J. H., Park J. S., Landry K. et al // Phase transform. systems driven far from equilibrium: MRS symposium proceedings. – 1998. – V. 481. – P. 509–514.
461. Fotiadis, D. I. Transport phenomena in vertical reactors for metalorganic vapour phase epitaxy: I. Effects of heat transfer characteristics, reactor geometry, and operating conditions / Fotiadis D. I., Kieda S., Jensen K. F. // J. Cryst. Growth. – 1990. – V. 102(3). – P. 441 - 470.
462. Гончаров О. Ю. Дозатор-смеситель / Гончаров О. Ю., Файзуллин Р. Р., Балдаев Л. Х., Гуськов В. Н. Патент РФ № 2640369, опубл. 28.12.2017, Бюл. № 1.
463. Гончаров О. Ю. Сатуратор для дозирования / Гончаров О. Ю., Файзуллин Р. Р., Балдаев Л. Х., Гуськов В. Н. // Патент РФ № 158289, опубл. 03.12.2015, Бюл. № 36.
464. Goncharov, O. Y. Analysis of interaction between reactants and substrate materials during the growth of tantalum coatings / Goncharov O. Y., Faizullin, R. R., Guskov, V. N., Baldaev L. Kh. // Inorg. Mater. (Rus.) – 2016. – V. 52. – P. 274 – 278.
465. Lad'yanov, V.I. Formation of secondary structures in heat-resistant steels under sliding friction / Lad'yanov V.I., Goncharov O.Y., Malenko P.I. et al // Phys. Metals Metallogr. – 2015. – V. 116. – P/ 1244–1252.
466. Терехин А. М. Повышение долговечности лопаток турбин газотурбинных двигателей нанесением модифицированных комбинированных покрытий системы Ni-Al-Cr: дис. канд. техн. наук / Терехин А. М. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. –128 с.
467. Qin, A. Thermodynamic assessment to the Cd-X (X=Sn, Mn, Fe) systems / Qin A., Wang R., Wang Y., Wang J., et al. // CALPHAD. – 2014. – V. 47. – P. 83 - 91.
468. McKinley, J. D. Mass-Spectrometric Investigation of the Nickel—Bromine Surface Reaction / McKinley J. D. // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 40(2). – P. 576–581.
469. Гончаров О. Ю. Устройство кассетной подачи образцов / Гончаров О.Ю., Файзуллин Р. Р., Балдаев Л. Х., Гуськов В. Н. Патент РФ № 173040, опубл.08.08.2017, Бюл. № 22.

470. Goncharov, O. Yu. Chemical vapour deposition of α -Ta and β -Ta by reduction of tantalum bromide and chloride with cadmium / O.Yu. Goncharov, S. Yu. Treshchev, R. R. Faizullin // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2025. – V. 132. – 107284.
471. Гончаров, О. Ю. Модульное оборудование для установок химического газофазного осаждения тугоплавких покрытий / Гончаров О.Ю., Файзуллин Р. Р. // *ВАНТ. «Материаловедение и новые материалы»* – 2025. – №1 (127) – С. 66–76.
472. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Пер. с нем. / Брауэр Г. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – С.1558-1559, 1560-1561.
473. Goldstein, J. I. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4ed. / Goldstein J. I., Newbury D. E., Michael J. R. et al. – NY: Springer, 2018. – 550 p.
474. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. 3 изд. / Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. – М.: МИСИС, 2002. – 328 с.
475. Суворов, Э. В. Дифракционный структурный анализ / Суворов Э. В. – М.: Юрайт, 2026. – 342 с.
476. Лобанов, М. Л. Методы исследования текстур в материалах / Лобанов, М. Л., Юровских А. С., Кардолина Н. И., Русаков Г. М. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 115с.
477. Белов, Д. В. Некоторые физико-химические свойства основных соединений рения. Термодинамический анализ сложных реакций / Белов Д. В. // *Наука, техника и образование.* – 2017. – № 4(34). – С. 15 - 23.
478. Гончаров, О. Ю. Текстуры покрытий молибдена, тантала и бориды гафния, полученных химическим газофазным осаждением / О. Ю. Гончаров И. А. Ильин Д. Б. Титоров, Д. В. Титорова // *Перспективные материалы.* – 2008. – № 4. – С.69-73.
479. Гончаров, О. Ю. Исследование текстуры покрытий Mo на Cu, Ta на Mo, Re на Cu, HfB₂ на C, полученных химическим газофазным осаждением / О. Ю. Гончаров, И. А. Ильин, Д. Б. Титоров, Д. В. Титорова // *Материаловедение.* – 2008. – № 1. – С. 20 - 24.
480. Бабад-Захряпин, А. А. Текстурированные высокотемпературные покрытия / Бабад-Захряпин А. А., Кузнецов Г. Д. – М.: Атомиздат, 1980. – 176 с.
481. Betsofen, S. Y. Texture and Residual Stresses in Mo, Nb, and Nb/Mo Magnetron Coatings / Betsofen, S. Y., Lozovan, A. A., Lenkovets, A. S. et al // *Russ. Metall.* – 2021. – V. 2021. – P. 883–891.

482. Sathwik, T. Effect of post-deposition heat treatment on microstructure and mechanical properties of NASA HR-1 cold spray coatings / Sathwik, T. Venkata A.S., Marius E., Jacob B. P., Bharat K. J. // *Surf. Coat. Technol.* – 2024. – V. 482. – 2503965.
483. Malhotra, A. K. Growth and characterization of Ta/W multiscalar multilayer composite films / Malhotra A. K., Yalisove S. M., Bilello J. C. // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 286(1). – P. 196 - 202.
484. Moulder, J. F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data / Moulder J. F. – Physical Electronics, 1995. – 261 p.
485. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Балдаев Л.Х., Гуськов В.Н., Колумбет И.Р. Способ газофазного осаждения тантала на поверхность стального изделия. Патент РФ № 2696179, заявка 2018128774, приоритет 07.08.2018.
486. Sapagina, I. V. Influence of deposition conditions on the composition of tantalum coatings / I. V. Sapagina, O. Y. Goncharov, V. I. Lad'yanov, L. H. Baldaev // *Letters on materials.* – 2019. – V. 9. – №. 1. – P. 22 – 26.
487. Zhang, Y. Effect of tantalum addition method on microstructure and mechanical properties of the 90 (Wsingle bond20Ta)–Ni–Fe alloy / Zhang Y., Huang Y., Liu W., Ma Y., Wang Y., Liang C. // *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* – 2022. – V. 105. – 105848.
488. Сапегина, И. В. Кинетика осаждения и структура танталовых покрытий на аустенитной нержавеющей стали / Сапегина И. В., Трещев С. Ю., Гончаров О. Ю., Ладьянов В. И. // *Хим. физика и мезоскопия.* – 2018. – Т. 20. – № 4. – С. 563 – 568.
489. Sapagina, I. V. Analysis of layer composition formed on stainless steel substrates upon chemical vapor deposition of tantalum / I. V. Sapagina, O. Y. Goncharov, V. I. Ladyanov // *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2021. – V. 12. – № 3. – С. 731 – 734.
490. Perry, A. J. Tantalum coating of mild steel at atmospheric pressure / Perry A. J., Beguin C., Hintermann H. E. // *Thin Solid Films.* – 1980. – V. 66(2). – P. 197 - 210.
491. Mugabi, J. A. Kinetic Study of the Chemical Vapor Deposition of Tantalum in Long Narrow Channels / Mugabi J. A., Eriksen S., Petrushina I., Christensen E., Bjerrum N. J. // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 3(14). – 1500795.
492. Разумовский, М. И. Диффузия в системах тугоплавких металлов с ОЦК решёткой: Ti / Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo и Ti / Ta: дисс. канд. физ.-мат. Наук / Разумовский, М. И. – М.: МИСИС, 2024. – 152 с.

493. Ganglong, L., Diffusion behavior of Cu/Ta heterogeneous interface under high temperature and high strain: An atomistic investigation. / Ganglong L., Houya W., Honglong L. et al. // *AIP Advances*. – 2017. – V.7 (9). – 095320.
494. Subramanian, P. R. The Cu-Ta (Copper-Tantalum) system / Subramanian P. R., Laughlin D. E. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. – 1989. – V. 10. – P. 652 – 655.
495. Powers, M. Microstructural characterization of phase-separated co-deposited Cu-Ta immiscible alloy thin films / Powers, M., Derby, B., Shaw, A. et al. // *J. Mater. Res.* – 2020. – V. 35. – P. 1531 – 1542.
496. Lin, I-T. Ab-initio and molecular dynamics supported thermodynamic modeling of binary Cu – Ta system / Lin I-T., Chiou T-C., Lee C-D., Gierlotka W. // *Mater. Chem. Phys.* – 2019. – V. 232(15). – P. 422 – 427.
497. Liu, H. Short-range ordering governs brittleness and ductility in W-Ta solid solution: Insights from Pugh's shear-to-bulk modulus ratio / Liu, H., Tang S., Ma Y. et al // *Scripta Mater.* – 2021. – V. 204. – 114136.
498. Rajkumar, V. B. Gibbs energy modeling of Fe-Ta system by Calphad method assisted by experiments and ab initio calculations / Rajkumar V. B. Kumar K. C. H. // *Calphad*. – 2015. – V. 48. – P. 157 - 165.
499. EbneRasool, A. Evaluation of electron/ion sources effect and number of shots on Fe-Ta thin films using plasma focus device / EbneRasool, A., AdibAmini, S., Sari, A. H. // *J. Mater. Sci: Mater. Eng.* – 2025. –V. 20. – 107.
500. Балдаев Л.Х., Гончаров О.Ю., Колумбет И.Р., Файзуллин Р.Р. Способ газофазного осаждения карбида тантала на поверхности изделия. Патент РФ № 2763358, заявка 2021111830, приоритет 26.04.2021
501. Гончаров, О. Ю. Химическое газофазное осаждение карбида тантала / Гончаров О. Ю., Сапегина И. В., Пушкарев Б. Е., и др. // *Инженерная физика*. – 2017. – №1. – С. 3 - 10.
502. Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy / ed by Briggs D., Grant J. T. – Manchester: SurfaceSpectra, 2003. – 899 p.
503. Fries, R. J. Effect of Stoichiometry on the Thermal Expansion of TaC_x / Fries R. J., Wahman L. A. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1967. – V. 50. – P. 475 - 477.
504. Loennberg, B. Thermal-expansion studies on the subcarbides of group V and VI transition metals / Loennberg B. // *J. Less-Comm. Met.* – 1986. – V. 120(1). – P. 135 – 46.

505. Shabalin, I. L. Molybdenum. / In: Ultra-High Temperature Materials I. / – Springer, Dordrecht. – 2014. – P. 451 – 529.
506. Костановский, А. В. Сравнение на основе температурной зависимости термического коэффициента линейного расширения графита традиционных и современных марок / Костановский А. В., Зеодинов М. Г., Костановская М. Е., Пронкин А. А. // Теплоэнергетика. – 2022. – № 10. – С. 90 - 93.
507. Будиновский, С. А. Применение аналитической модели определения упругих напряжений в многослойной системе при решении задач по созданию высокотемпературных жаростойких покрытий для рабочих лопаток авиационных турбин / Будиновский С. А., Каблов Е. Н., Мубояджян С. А. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. – 2011. № 2. – С. 26 - 37.
508. Kruglov, A. B. Measurement of the thermal coefficient of linear expansion on a speckle-interferometric dilatometer / Kruglov A. B., Kruglov V. B., Osintsev A. V. // Instrum. Exp. Tech. – 2016. – P. 59. – P. 156 – 158.
509. High-temperature characteristics of stainless steel. A designers' handbook series no 9004. – Nickel Institute, 2020. – 47 p.
510. Wróbel, J. S. Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys / Wróbel J. S., Nguyen-Manh D., Lavrentiev M. Y. et al // Phys. Rev. – 2015. – V. B 91. – 024108.
511. Clouet, E. Modeling of Nucleation Processes. / In ASM Handbook: Fundamentals of Modeling for Metals Processing / Clouet E. – ASM International. – 2009. – V. 22A. – P. 203 - 219.
512. Lapointe C. Anomalous self-diffusion in tungsten and molybdenum: Exonerating the divacancy contribution and the key role of interatomic interaction / Lapointe C. Zhong FA, Swinburne T. D. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – 224104.
513. Jena, A. K. The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys / Jena A. K., Chaturvedi M. C. // Phys. Rev. – 2025. – V. 9. – 093801.
514. Maksimkin, O. P. Phase diffusionless $\gamma \leftrightarrow \alpha$ transformations and their effect on physical, mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steels irradiated with neutrons and charged particles / Maksimkin O. P. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2016. – V. 130. – 012002.

515. Chen, Z. Phase composition and morphology of TaC coating on carbon fibers by chemical vapor infiltration / Chen Z., Xiong X., Huang B., et al // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516(23). – P. 8248 - 8254.
516. Chen Z. K. Influence of TaCl₅ partial pressure on texture structure of TaC coating deposited by chemical vapor deposition / Chen Z. K., Xiong X., Long Y. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257(9). – P. 4044 - 4050.
517. Gusev, A. I. Atomic and vacancy ordering in carbide ζ -Ta₄C_{3-x} (0.28 ≤ x ≤ 0.40) and phase equilibria in the Ta–C system / Gusev A. I., Kurlov A. S., Lipatnikov V. N. // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 3234 – 3246.
518. Gusev, A. I. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds / Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. – Springer Berlin, Heidelberg, 2001. – 608 p.
519. Tsuppayakorn-ae P., Ektarawong A., Sukmas W. et al Thermodynamic stability and superconductivity of tantalum carbides from first-principles cluster expansion and isotropic Eliashberg theory / Tsuppayakorn-ae P., Ektarawong A., Sukmas W. et al // *Comp. Mater. Sci.* – 2022 – V. 202. – 111004.

Приложения

Приложение А. Схемы и описание установки ЭУ-ЛП

Основные блоки установки ЭУ-ЛП (рис. А.1)

Общий вид установки и блок энергоснабжения представлены на рис. А.1, *а, б*).

Блок подготовки газов с набором ловушек (рис. А.1, *в*)

Блок подготовки (подачи и очистки) газов предназначен для подачи инертных газов-носителей He, Ar, а также других неагрессивных газов H₂, N₂, NH₃ и т.д. Подача газов осуществляется по четырём независимым каналам через регуляторы расхода газа РРГ-12, обеспечивающие объемный расход газов от 1 до 100 л/час с точностью ±0,1 л/час. Газы подаются из баллонов через редукторы, понижающие давление до 2 атм. Очистка газов от примесей (кислород, влага, СО₂) производится с помощью системы ловушек. Каждый из четырёх каналов обеспечивает независимую подачу газа с возможностью автоматического контроля и регулирования расхода.

Блоки дозирования прекурсоров (рис. А.1, *д, е*)

Блоки дозирования реагентов (**Приложение В**) предназначены для введения реагентов в газовые потоки по каждому каналу. Они обеспечивают контролируемое дозирование реагентов за счёт задания температуры испарения и смещения паров прекурсоров с газом-носителем. Концентрация реагентов в газовом потоке регулируется изменением температуры испарителя и расхода газа-носителя.

Реактор для осаждения покрытий (рис. А.1, *ж*)

Реактор для осаждения покрытий (**Приложение С**) представляет собой вертикальную трубчатую металлическую конструкцию. Подача газовой смеси в реакционную зону осуществляется сверху вниз. При использовании нескольких реагентов их смешение производится непосредственно перед образцом с помощью специального сопла.

Внутреннее пространство реактора может нагреваться до температуры не выше 1373 К с использованием резистивного или индукционного нагрева.

Резистивный нагрев: нагреватель (лента или спираль из нихрома, фехрали или молибдена) располагается вокруг кварцевой трубки.

Внешний вид основных функциональных блоков



а



б



в



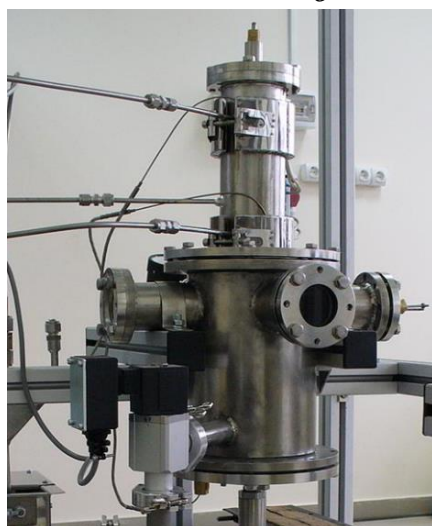
г



д



е



ж



з

Рис. А.1 – CVD-установка ЭУ-ЛП: а) общий вид; б) блок энергоснабжения и управления с сенсорной панелью; в) модуль подготовки газов с набором ловушек; г) экран сенсорной панели - управление РРГ; д) блок РРГ; е) модули дозаторов; ж) реакторный блок с модулем высокотемпературных дозаторов; з) поглотительная ловушка модуля утилизации.

Индукционный нагрев, при котором возможны два варианта. Первый вариант — реактор с «холодными стенками», в котором индуктор помещается внутри реактора и нагревает образец непосредственно через кварцевую трубку. Второй вариант — реактор с «горячими стенками», в котором кварцевая трубка заменяется на стальную, нагреваемую индуктором или резистивным нагревателем.

Геометрия реакционной зоны реактора позволяет размещать кассету с плоскими образцами или образцы диаметром не более 40 мм и высотой до 50 мм. Контроль температуры образца обеспечивается термопарой, расположенной внутри держателя образца. В реакторе может поддерживаться атмосферное или пониженное давление, задаваемое вакуумным насосом.

Блок выходящих газов и вакуумная система (рис. А.1, а, з)

Блок выходящих газов и продуктов реакции вместе с вакуумной системой поддерживает рабочее давление во время проведения осаждения покрытий от 10^{-2} до 10^5 Па с использованием форвакуумного насоса 2НВЗ-5ДМ, обеспечивает герметизацию установки в выключенном состоянии, а также удаление отработанных продуктов процесса осаждения покрытий с помощью ловушек.

А.5. Системы управления и энергоснабжения(рис. А.1, б, з)

Система автоматизированного управления обеспечивает возможность регулирования параметров процесса: включение и выключение устройств на установке, нагрев до необходимых температур дозаторов-смесителей и реакционной зоны, управление скоростями потоков газов по разным газовым каналам. Состоит из пульта управления с программируемым логическим контроллером, модулей ввода-вывода и панели визуализации ОВЕН СП270, обеспечивающей связь с управляющей компьютерной программой (показана в **Приложении D**).

Система энергоснабжения включает в себя силовой блок с щитом питания и пультом управления электрическими печами, термостатами, дозаторами-смесителями и вакуумным насосом. Для управления печами используются регуляторы напряжения (типа ЛАТР) с блоками тиристоров и ПИД-регуляторами для тиристоров.

Функционирование данных блоков обеспечивается единой системой газопроводов, вакуумной системой, а также контурами водоохлаждения, энергоснабжения и автоматизированного управления.

Основные технические характеристики установки ЭУ-ЛП

- потребляемая мощность — 15 кВт, трехфазная сеть 380 В;
- время непрерывной работы — не менее 24 ч;
- газ-носитель — He или Ar; дополнительные газы: N₂, NH₃, H₂;
- расход газов — 1–100 л/ч, 4 канала;
- нагрев зоны осаждения — 500–1373 К;
- размеры образца — не более 50 мм в диаметре;
- рабочее давление — 10–2·10⁵ Па.

Общая схема – нанесение покрытий (рис. А.2)

Общая схема (рис. А.2) приводится из конструкторской документации на установку ЭУ-ЛП.

В процессе работы газ-носитель из баллонов (101, 102) поступает в систему селективной очистки (111–118), где освобождается от воды, кислорода и CO₂. Очищенный газ через регуляторы массового расхода (129–132) и запорные клапаны (133–136) направляется в выносные термостатируемые дозаторы-смесители (140, 148, 156) с термостатами (146, 154, 162), где насыщается парами жидких или легколетучих реагентов. Далее парогазовые потоки поступают в верхний блок реактора, где расположены два встроенных дозатора-смесителя: верхний (165, 166) — для галогенида осаждаемого металла, нижний (170, 171) — для металла-восстановителя. Сформированные потоки подаются сверху вниз, смешиваются вблизи образца и вступают в реакцию на его поверхности.

Образец нагревается нагревателем (175). Реактор работает в двух режимах: с холодными стенками (индукционный нагрев в кварцевой трубке) и с горячими стенками (резистивный нагрев).

Отходящие газы удаляются форвакуумным насосом (186) через систему утилизации.

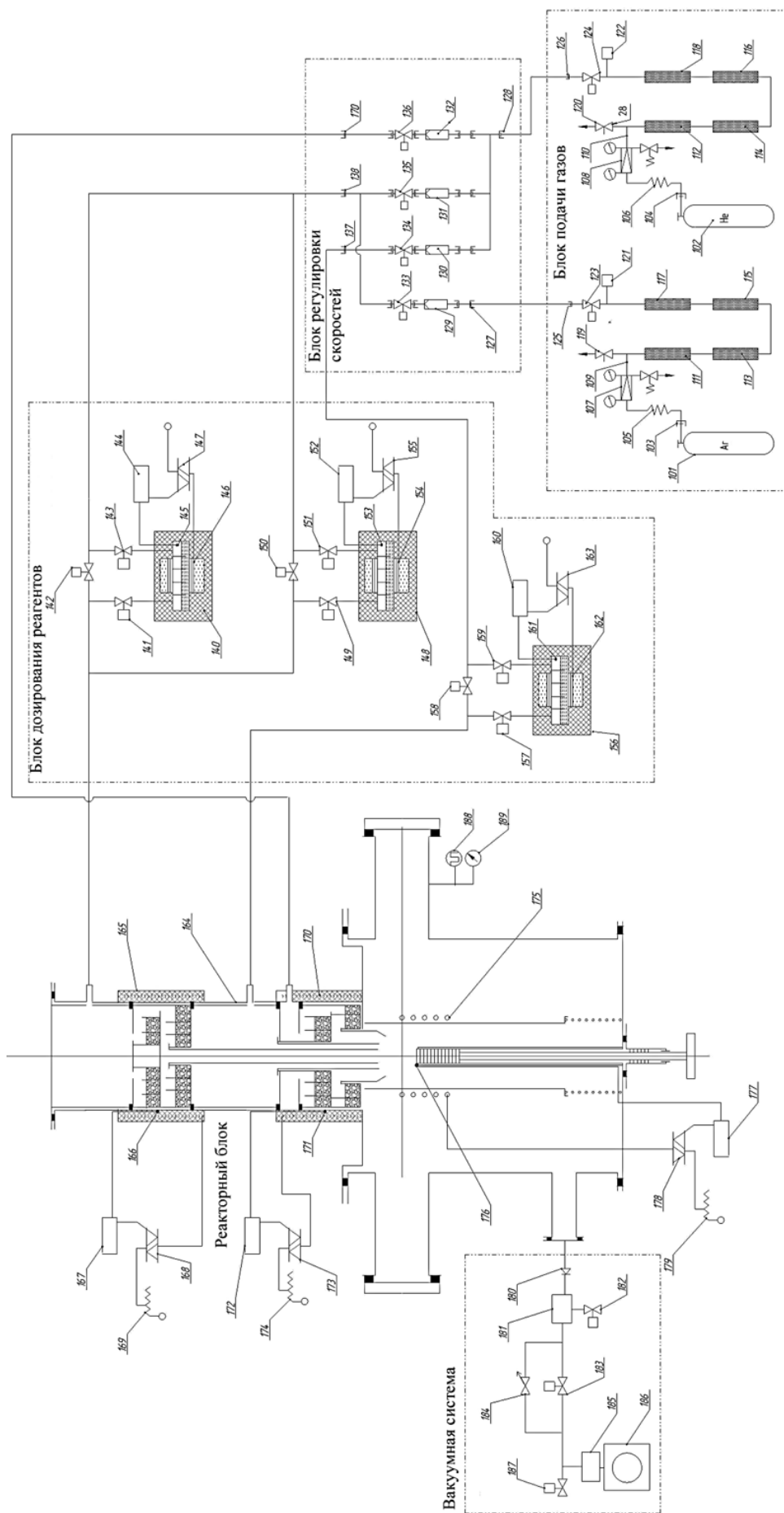


Рис. А.2 – Общая схема CVD-установки ЭУ-ЛП (из конструкторской документации).

Приложение В. Дозаторы - смесители установки ЭУ-ЛП

Встроенный в реактор Дозатор-смеситель «улитка»

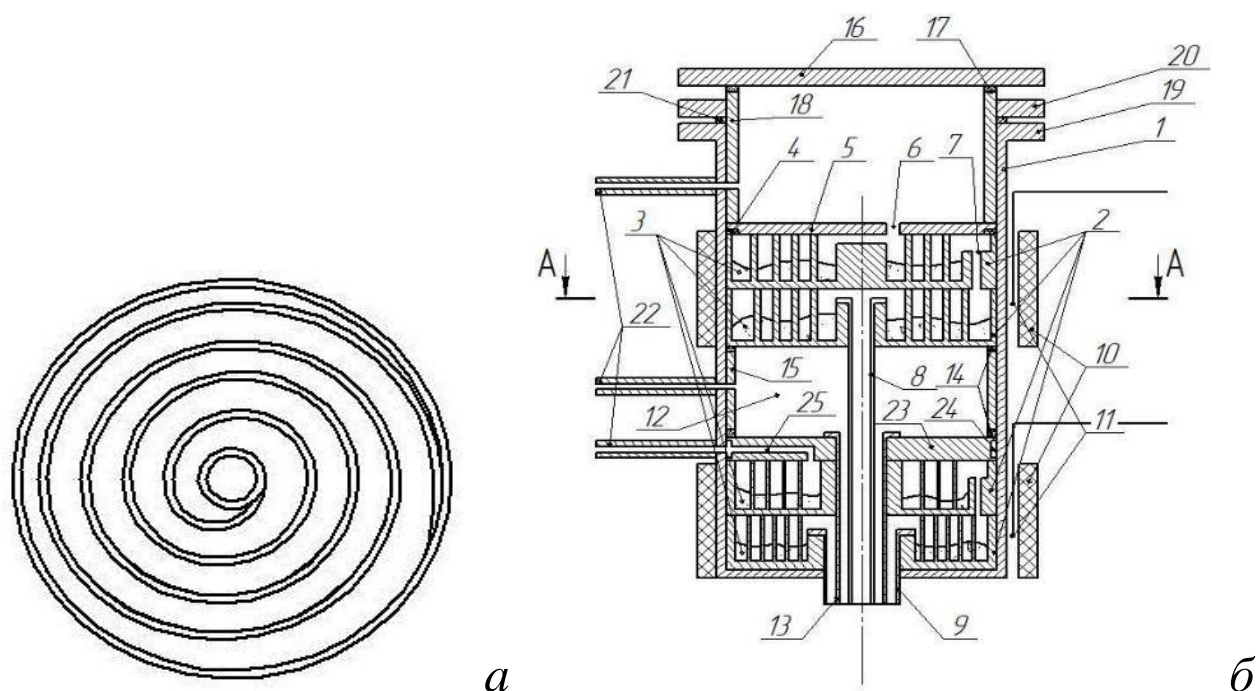


Рис. В.1 – Дозатор-смеситель «улитка»

а) сечение секции (А-А), б) секции испарителей в двух блоках над реактором.

На рисунке В.1, а представлено сечение секции дозатора-смесителя, а на рисунке В.1, б – размещение двух дозаторов внутри испарительного блока установки. Устройство может содержать несколько последовательно соединённых испарительных блоков для независимого испарения различных реагентов, объединённых общим сопловым узлом, обеспечивающим отдельную подачу потоков до их смешения в реакционной камере. На рисунке В.1, б показаны два блока испарителей (верхний и нижний), каждый из которых содержит двухсекционный дозатор.

Дозатор-смеситель «улитка» (рис. В.1, б) размещен в вертикальной трубе 1, внутри которой установлены испарители 2. Каждый испаритель выполнен в виде емкости со спиральным каналом (сечение А-А), на дне которого находится реагент 3. Для увеличения пути насыщения установлены два последовательных испарителя. Испарители закрываются крышками 5; в крышках предусмотрены отверстия 6 для подачи газа-носителя. Газ с верхнего уровня через перепускные отверстия 7 поступает

на нижний уровень, а затем через сопловые вкладыши 8, 9 реагенты отдельно подаются в реактор.

Температурный режим в каждом испарителе поддерживается индивидуальными печами 10 и контролируется термопарами 11. Между испарителями разных реагентов предусмотрена буферная зона 12, в которую может подаваться парогазовая смесь из внешнего источника. Из буферной зоны смесь через сопло 13 поступает в реактор, не смешиваясь с другими реагентами благодаря уплотнениям 14. Расстояние между испарителями задаётся вставкой 15. Герметичность конструкции обеспечивается прокладками 4, 14, 17, 21, вставкой 18 и фланцевыми соединениями 16, 19, 20. Газ подводится по патрубкам 22 через отверстия в гильзах 15 и 18 в верхний испаритель и буферную зону. Подвод газа к нижнему испарителю осуществляется через крышку 23 с коллектором 24 и каналом 25, по которому насыщаемый газ подводится к центру верхней банки нижнего испарителя.

При работе дозатора-смесителя испаряемые реагенты помещают в испарители 2. По патрубкам 22 газ-носитель поступает в каналы 6, 25 и буферную полость 12. Далее газ-носитель из каналов 6 и 25 поступает в испарители 2, насыщается парами испаряемого вещества и поступает в каналы 8, 9 и в канал 13 из буферной полости 12. Концентрации испаряемых веществ в газе носителе задаются температурами печей 10, смешение потоков происходит на выходе сопловых каналов 8, 9, 13.

Внешний дозатор-смеситель «сатуратор»

Разработанный дозатор-смеситель «сатуратор» имеет горизонтальную компоновку камеры-испарителя, внутри которой перегородками сформирован канал для прохождения газа-носителя (рис. В.2, *а, б*). Камеры-испарители могут компоноваться в несколько ярусов и соединяться перепускными патрубками (рис. В.2, *в, г*), что кратно увеличивает длину пути насыщения и обеспечивает полноту насыщения при повышенных скоростях потока.

Одноярусный сатуратор (Рис. В.2, *а, б*) состоит из корпуса 1, герметично закрытого снизу крышкой 2. Внутри находится канал 5 камеры-испарителя, разделённый перегородками 4 и заполненный испаряемым веществом 6. Газ-носитель подаётся через патрубок 7, насыщенная парогазовая смесь выходит через патрубок 8.

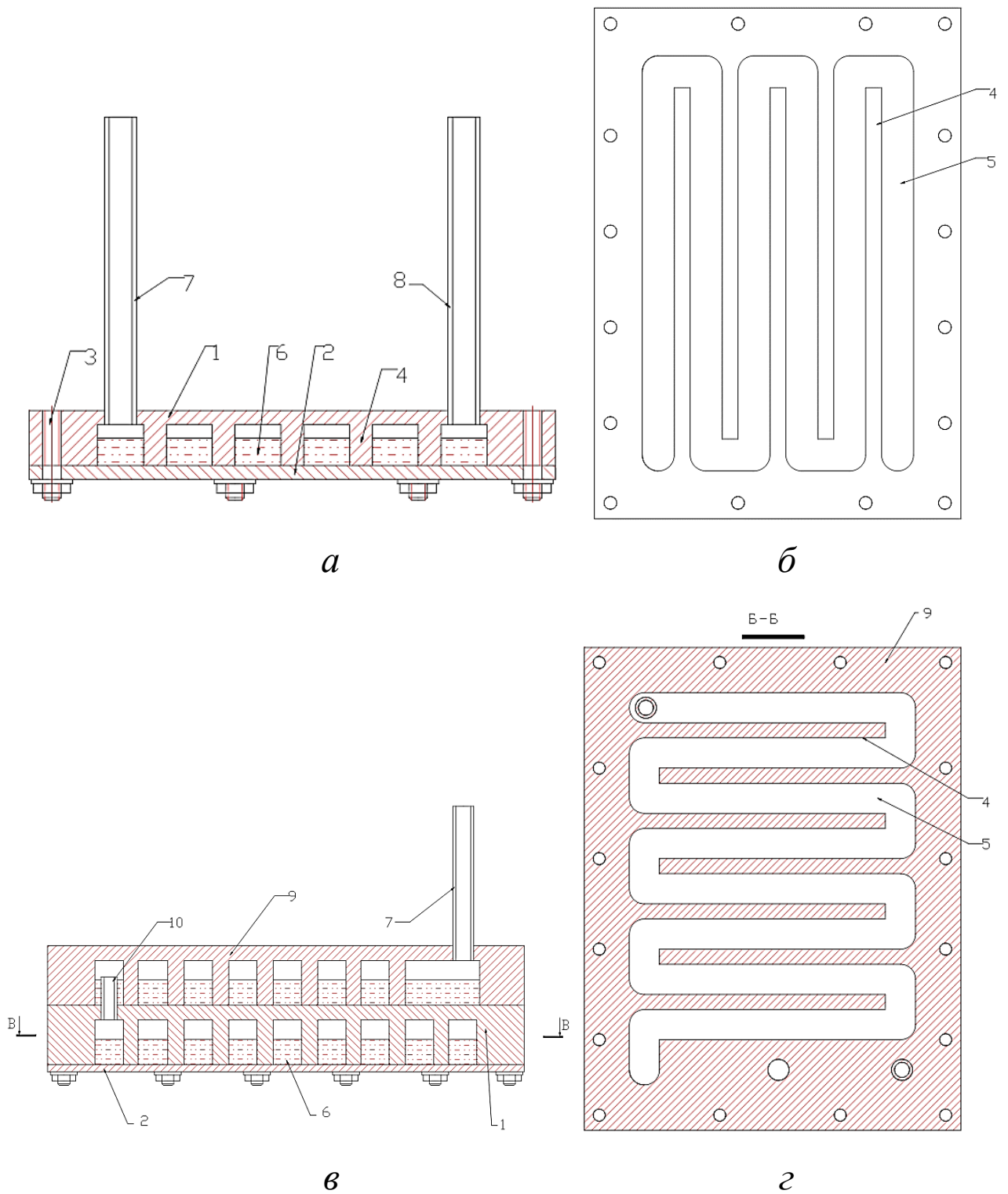


Рис. В.2 Дозатор-смеситель «сатуратор»:

одноярусный *а*) вид сбоку (поперечный разрез), *б*) вид снизу (продольный разрез);
двухъярусный *в*) вид сбоку (поперечный разрез), *з*) вид сверху (продольный разрез).

Двухъярусный сатуратор (рис. В.2, *в*, *з*) работает аналогично, но содержит две камеры-испарителя: нижнюю – в корпусе 1, и верхнюю – в блоке 9, что позволяет

существенно увеличить длину канала насыщения и целесообразно, например, в случае относительно высокой скорости пропускания газа-носителя через сатуратор. Корпус 1 герметично закрыт снизу крышкой 2. Нижняя и верхняя камеры-испарители соединяются между собой патрубком 10 перелива. Газ-носитель подаётся в верхнюю камеру через патрубок 7, последовательно проходит обе камеры и выходит через патрубок 8 (на рисунке не показан, см. как на рис. В.2, а).

При работе сатуратора (рис. В.2, а) газ-носитель поступает в канал 5, примерно на 2/3 объёма заполненный испаряемым веществом 6. Жидкие вещества заливают через патрубок 7. Для твёрдых веществ сатуратор разбирается, вещество засыпается в канал 5, после чего устройство собирается. Проходя по извилистому каналу 5, образованному перегородками 4, газ насыщается парами до концентрации, соответствующей давлению насыщенных паров при температуре термостатирования. Наличие перегородок способствует перемешиванию его с парами испаряемого вещества и более полному насыщению. Изменение концентрации паров достигается варьированием температуры термостатирования. Калибровочные зависимости давления насыщенных паров от температуры являются справочными величинами для многих веществ (например, п. 2.5.4 литературного обзора).

Приложение С. Описание реакторных блоков установок ЭУ

Реактор установки ЭУ-ЛП (рис. С.1)

Корпус реактора ЭУ-ЛП – сварной, выполнен из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, и состоит из двух основных частей:

- Верхний блок корпуса (1) изготовлен из трубы с внутренним диаметром 75 мм. В нем размещена система подачи реагентов, включающая три независимых канала с высокотемпературными дозаторами-смесителями и выходными соплами.
- Нижний блок корпуса (2) изготовлен из трубы с внутренним диаметром 154 мм, в которой расположена основная реакционная зона.

Верхний и нижний блоки соединены с помощью фланца (3). Вакуум-плотные вводы (для термопар, нагревателей) и технологические фланцы предусмотрены в верхней и нижней частях корпуса, а также на боковых патрубках нижнего блока.

Система дозаторов для испарения реагентов

Подача реагентов организована по трем отдельным каналам, что позволяет предотвратить их взаимодействие до до зоны смешения вблизи подложки.

Первый канал предназначен для подачи галогенида осаждаемого металла: газ-носитель поступает через боковой штуцер (4) в кольцевой дозатор-смеситель (5), где насыщается парами галогенида, после чего парогазовая смесь через сопловой блок (6) инжeksiруется в реакционную зону. Контроль температуры дозатора осуществляется термопарой, вводимой сверху.

Второй канал служит для доставки металла-восстановителя: поток газа-носителя через штуцер (7) направляется в кольцевой дозатор-смеситель (8), насыщается парами восстановителя и через сопловой блок (6) также транспортируется в зону реакции.

Третий дополнительный канал (9) обеспечивает возможность подачи инертного газа-носителя и/или дополнительного прекурсора в камеру, коаксиально расположенную между двумя основными испарителями, с последующей инжeksiей паров через общий сопловой блок (6).

Все дозаторы-смесители и сопловой блок (6), контактирующие при повышенных температурах с парами галогенидов, изготовлены из молибдена.

Реакционная зона расположена в нижнем блоке корпуса и конструктивно ограничена сменной вставкой – трубой из кварца или нержавеющей стали (10). Для

обогрева реакционной зоны вокруг сменной вставки устанавливается резистивный проволочный или индукционный нагреватель (на схеме не показан). Внутри трубы размещен специальный кассетный держатель (11), рассчитанный на 10 образцов и допускающий смену подложек без полной разборки реактора. Контроль температуры поверхности осаждения осуществляется термопарой, которая вводится снизу и фиксируется у нижнего края образца. Для дополнительного оптического контроля температуры и визуального наблюдения в нижнем блоке предусмотрены каналы (12) и (13), оснащенные смотровыми стеклами.

Смещение реагентов

Важной особенностью реактора является специальный сопловой блок (6), обеспечивающий отдельную подачу потоков реагентов непосредственно к поверхности подложки и смешение реагентов вблизи поверхности. Расстояние между фронтами реакции («факел смешения») может регулироваться в широких пределах – от нескольких микрон до протяженности всей реакционной зоны. Управление данным параметром, а также соотношением концентраций паров и скоростями потоков по каждому из трех каналов позволяет:

- контролировать область протекания химических реакций;
- осаждать покрытия на подложки различных размеров и геометрических форм;
- подбирать оптимальные режимы получения равномерных по толщине покрытий.

Конденсация и отвод отработавших реагентов

В нижней части реактора расположен патрубок (14) для отвода отработанных реагентов из реакционной зоны. Ниже него находится холодная зона (15), температура в которой поддерживается не выше 373 К. В этой зоне происходит конденсация паров непрореагировавших компонентов и побочных продуктов, обладающих низкой летучестью при данных условиях (пары галогенидов металлов и самих металлов). Сконденсировавшаяся фаза удаляется механически при плановой разборке реактора. Только наиболее летучие газообразные продукты направляются по выпускной трубе (15) в систему ловушек для доочистки.

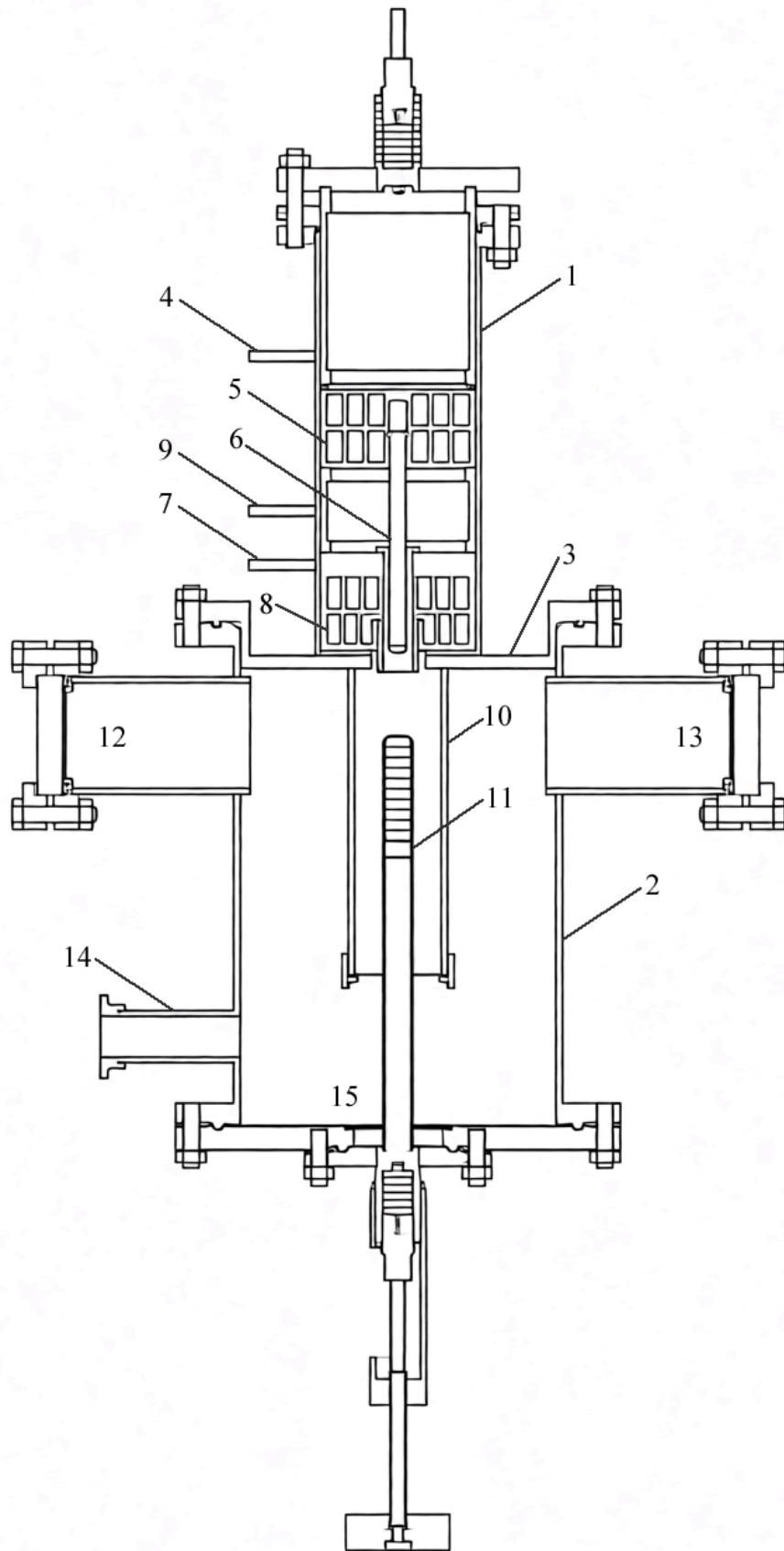


Рис. С.1 – Схема реактора установки ЭУ-ЛП.

Реактор установки ЭУ-ЛС (рис. С.2)

Основное отличие установки ЭУ-ЛС от базовой ЭУ-ЛП заключается в конструкции реактора (рис. С.2). Если в ЭУ-ЛП образец неподвижно фиксировался в реакционной зоне, то для обеспечения равномерного осаждения покрытий на детали со сложной геометрией в реакторе ЭУ-ЛС реализована система кинематического перемещения подложки. Специальный адаптер сообщает образцу вращательно-поступательное движение, что позволяет устанавливать и детали до 150 x 50 x 50 мм.

Реактор изготовлен из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т и состоит из следующих основных узлов (рис. С.2): верхней части (1) с испарителями, цилиндрической камеры реактора (2), верхнего закрывающего фланца, фланца для ввода образца (3) с приводом (4) на рельсовой направляющей. Нижняя часть реактора закрывается фланцем (5) и служит для ввода катушки индуктора (6).

Верхняя часть реактора полностью унифицирована с верхней частью реактора ЭУ-ЛП и содержит встроенные дозаторы-испарители (7) и (8) для генерации паров металла-восстановителя (Cd или Zn) и паров галогенида осаждаемого металла. В камеру (9) подаются пары дополнительных реагентов (CCl₄, N₂, SiBr₄) из внешнего дозатора-смесителя (рис. 4.5). Из дозаторов (7), (8) и камеры (9) парогазовые потоки через сопловой блок (10) подаются непосредственно к образцу (11). Температурный режим каждого из дозаторов контролируется хромель-алюмелевыми термопарами, что обеспечивает точное поддержание заданного давления насыщенных паров реагентов.

Как и в реакторе ЭУ-ЛП, дозаторы (7) и (8) могут функционировать в режиме прямого синтеза галогенидов *in situ*. В этом случае в дозатор загружается компактированный металл, и подаются пары галогена для проведения реакции синтеза летучих галогенидов, которые затем транспортируются через сопло (10) к образцу (11).

Образец (11) закрепляется в держателе, который соединен с двигателем (4), обеспечивающем возвратно-поступательное движение образца. В отличие от реактора ЭУ-ЛП, где мог использоваться резистивный нагрев, в данной модификации для нагрева образцов применен индукционный нагрев с помощью индуктора (6), обеспечивающий более высокую скорость выхода на рабочий температурный режим.

Откачка реактора и эвакуация отработанных газов в систему утилизации осуществляются через патрубок (12). Для визуального контроля за ходом процесса реактор оснащен смотровыми фланцами (2).

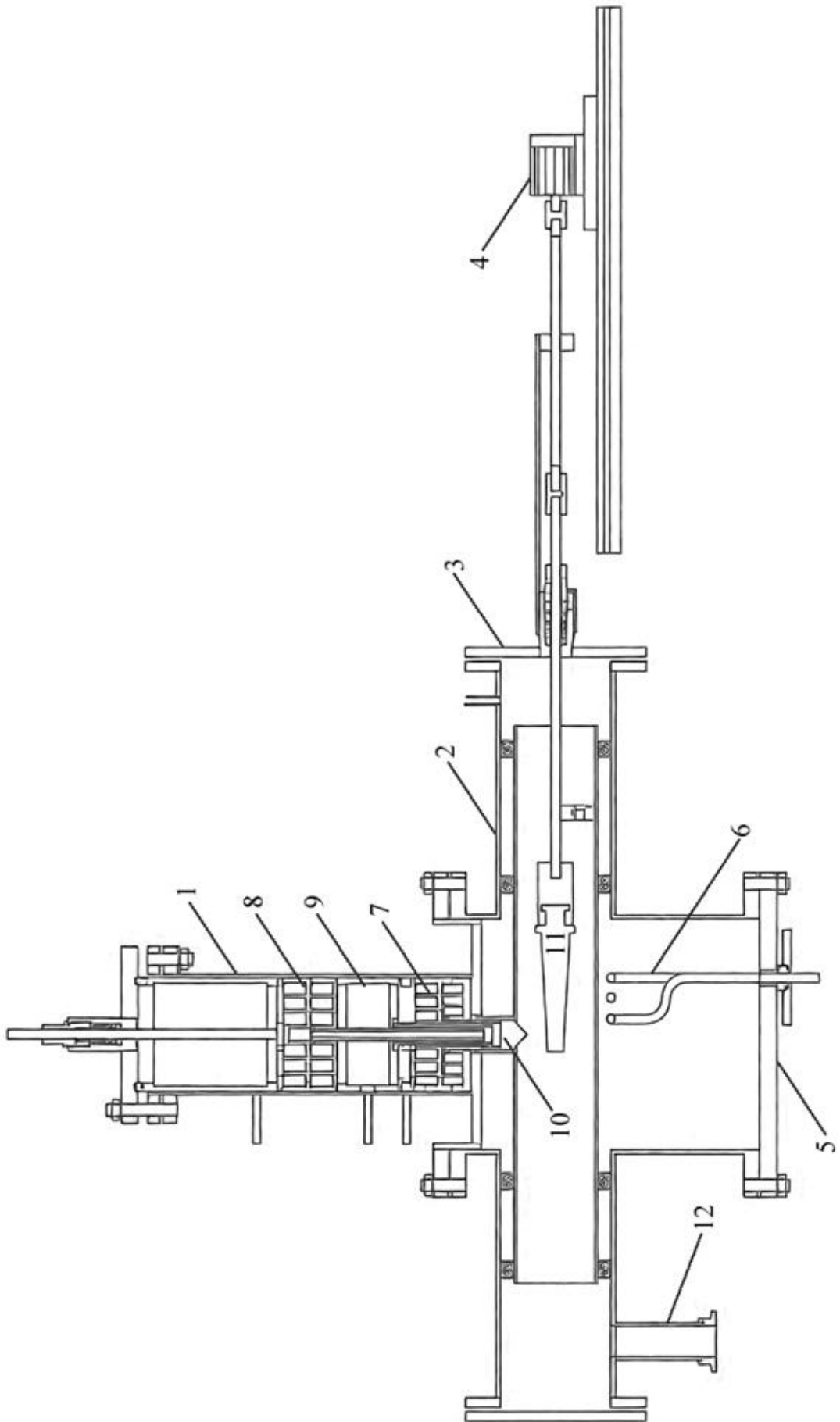


Рис. С.2 – Схема реактора установки ЭУ-ЛС.

Приложение D. Мнемосхема управления установкой ЭУ-ЛП

