

На правах рукописи



Гончаров Олег Юрьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ПОКРЫТИЙ  
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛАМИ**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** **Кауль Андрей Рафаилович**, доктор химических наук, доцент, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, лаборатория химии координационных соединений, заведующий лабораторией;

**Игуменов Игорь Константинович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория химии летучих координационных и металлорганических соединений, главный научный сотрудник;

**Шубин Алексей Борисович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория металлургических расплавов, главный научный сотрудник.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, г. Нижний Новгород

Защита состоится «20» октября 2026 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=591984>.

Автореферат разослан «\_\_» июля 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

## Общая характеристика работы

### **Актуальность темы исследования и степень её разработанности.**

Химическое газозоное осаждение (Chemical Vapour Deposition – CVD) позволяет формировать покрытия за счет химических реакций на поверхности подложки. Метод обеспечивает высокие скорости осаждения при температурах ниже точки плавления осаждаемого материала, что особенно актуально для тугоплавких материалов (Ta, Re, Mo, TaC, HfC, HfV<sub>2</sub> и др.), и проводится при давлениях, близких к атмосферному. CVD широко применяется для получения покрытий с высокой коррозионной стойкостью, жаростойкостью, износостойкостью, а также с уникальными функциональными свойствами. В связи с этим разработка научно обоснованных методик получения покрытий актуальна и востребована в авиационной, космической, ядерной, химической, медицинской и других отраслях промышленности.

Методика получения покрытий определяется исходными реагентами и условиями осаждения. Пиролиз металлоорганических и легкоразлагаемых неорганических соединений (карбониллов, боранов) позволяет формировать покрытия при 773–1073 К. Такие реагенты могут являться источником примесей (С, О, N) в покрытиях и, зачастую, являются пожаро-, взрывоопасными и токсичными, что требует соблюдения специальных мер безопасности.

Широко используемое восстановление галогенидов водородом, применяемое для получения высокочистых покрытий, требует относительно высоких температур осаждения (выше 1073 К), сопряжено с коррозионным воздействием используемых реагентов на конструкционные материалы и риском водородного охрупчивания, что ограничивает применение данного метода.

Альтернативный подход, основанный на восстановлении галогенидов парами металлов (Cd, Zn, Mg), теоретически позволяет снизить температуру процесса и исключить водород. Однако до настоящего времени он не был реализован в виде научно-обоснованной методологии из-за отсутствия систематических термодинамических и кинетических исследований, а также специализированного оборудования для точного дозирования паров реагентов. Решение этих проблем определяет актуальность диссертационной работы.

Реализованный в настоящем исследовании комплексный подход, включающий термодинамический анализ, разработку аппаратуры и экспериментальную проверку, позволил создать научно обоснованную методологию получения тугоплавких покрытий, в которой выбор оптимальных условий осаждения базируется на результатах термодинамического моделирования, конструктивных решениях по дозированию реагентов и предотвращению их преждевременного смешения, а также на экспериментальной верификации для конкретных видов покрытий.

**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 задачи:

1. Анализ вариантов 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 « $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{В} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Si} - \text{В} - \text{воздух}$ » и силикатных стекол « $\text{PbO-SiO}_2$ »;

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

4. Обеспечение полноты и достоверности сведений о термодинамических свойствах возможных компонентов в анализируемых термодинамических системах для повышения точности расчетов;

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 « $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{воздух}$ », « $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{В} - \text{воздух}$ ».

### 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 « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ »; 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, HfV<sub>2</sub> в системах с металлом-восстановителем. Установлены температурные интервалы формирования β-Ta ( $\leq 973$  K) и α-Ta ( $\geq 1023$  K); обнаружено увеличение скорости роста покрытий при объемном прогреве газовой фазы; выявлено кинетическое подавление образования Fe<sub>2</sub>Ta на границе «Ta–сталь» при  $T < 1000$  K.

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 на 150–250 K.

Теоретически обоснованы методы термодинамической оценки оптимальных условий осаждения различных видов конденсационных и диффузионных покрытий. Установлены температурные границы смены лимитирующих стадий CVD-процессов в системах «TaBr<sub>5</sub>–Cd», «MoCl<sub>5</sub>–Cd» и «TaBr<sub>5</sub>–CCl<sub>4</sub>–Cd».

Предложена оригинальная методика послойного термодинамического анализа, позволяющая прогнозировать фазовый и химический состав конденсационных и диффузионных слоёв 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: сравнительно низкие температуры

осаждения (для подложек с температурой плавления не ниже  $\sim 873$  K), пониженная коррозионная активность реагентов, исключение водорода из процесса, высокая чистота покрытий.

Экспериментально определены оптимальные условия осаждения покрытий Mo, Re,  $\alpha$ -Ta,  $\beta$ -Ta, TaC, HfC, HfB<sub>2</sub> на различных подложках с помощью новой безводородной низкотемпературной методики. 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, разработаны модули для CVD-оборудования. На их базе созданы многофункциональные CVD-установки. 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 и оптимизация условий осаждения проводились с использованием методов термодинамического моделирования.

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

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

Осаждение покрытий проводилось по разработанной автором методике с использованием бромидов (или хлоридов), в качестве носителей материала покрытия и металлов-восстановителей. Для сравнения использовалась стандартная 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 1.

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 проводились 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 (теплоёмкость, энтальпия образования, энтропия), адаптированная для компьютерных расчётов и обеспечившая 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 прогнозирование 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 твёрдых реагентов в поток газа-носителя, основанные на получении насыщенных паров при фиксированной температуре и обеспечивающие контролируемый 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  $\alpha$ -Ta,  $\beta$ -Ta, TaC, Mo, Re, HfC, HfV<sub>2</sub>, 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, авторских подходов к оценке термодинамических свойств соединений и оригинальной методики послойного анализа состава 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, надежных методик подготовки исходных реагентов и материалов.
4. Применением современных структурно-чувствительных методов.
5. Сопоставлением полученных результатов с опубликованными данными независимых исследований.
6. Практическим подтверждением результатов термодинамического анализа при проведении процессов получения покрытий и исследования их составов.

**Апробация работы**

Результаты работы представлены на российских и международных конференциях, в том числе: «Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» (ВИАМ, 2015), Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (Екатеринбург, 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), VII Всероссийская конференция с международным участием «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Ижевск, 2016), «Источники энергии для электротранспорта» (Санкт-Петербург, 2019), VI Российский день редких земель (Новосибирск, 2020), XII–XIV Всероссийские школы-конференции молодых учёных с международным участием «КоМУ» (Ижевск, 2020–2022), II Международная научно-техническая конференция (Сарапул, 2022), Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2022), 30-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2023» (Санкт-Петербург, 2023), Открытая научно-техническая конференция – 2024, АО «Росатом» (Глазов, 2024).

**Соответствие специальности**

В диссертационной работе проведён физико-химический анализ процессов химического газофазного осаждения покрытий, разработаны новые методы осаждения, послойного термодинамического анализа покрытий и оценки термодинамических характеристик реагентов. Диссертация 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 термодинамических данных. Проведена оценка термодинамических свойств для 108 газофазных и конденсированных соединений, образующихся в процессах осаждения покрытий.

2. Предложен и развит методологический подход к анализу состава и структуры покрытий, основанный на согласовании данных термодинамического моделирования, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и оптико-эмиссионной спектроскопии в тлеющем разряде.

3. Поставлены цели и задачи экспериментальных исследований, проведено планирование работ по получению окалин и покрытий методом CVD, лично выполнена интерпретация экспериментальных данных, 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 том числе: 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, защищённые патентами РФ: 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 RFMEFI58214X0005 по Федеральной целевой программе при поддержке Минобрнауки России, а также ответственным исполнителем в ряде НИОКР по разработке и тестированию оборудования для нанесения CVD-покрытий, в рамках которых руководил разработкой и запуском трех экспериментальных установок для нанесения покрытий 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.

## **Основное содержание работы**

### **Введение**

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, определена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы. Изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Приведены методы исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. Представлены сведения о степени достоверности результатов, апробации работы и структуре диссертации.

### **Первая глава**

Представлен анализ современного состояния исследований в области химического газофазного осаждения различных видов покрытий. Показано, что широкое распространение CVD-технологий в промышленности обусловлено возможностью целенаправленного изменения функциональных свойств поверхности изделий, экономией материалов и энергетических ресурсов.

Рассмотрены общие закономерности CVD-процессов, модели и механизмы зарождения и роста покрытий, диффузионные процессы, протекающие при осаждении, а также причины возникновения растягивающих и сжимающих напряжений при формировании и эксплуатации покрытий.

Проведен обзор теоретических основ анализа процессов осаждения покрытий методами термодинамического моделирования. Рассмотрены программные средства и базы данных термодинамических свойств, используемые для этих целей. Показано, что для повышения достоверности анализа CVD-процессов важными условиями являются: полнота термодинамических данных, методики частичного равновесия и методики оценки состава фаз в слоях покрытий.

Проанализированы основные CVD - методики осаждения тугоплавких покрытий на основе Mo, Re, Ta, TaC, HfC, HfB<sub>2</sub>. Рассмотрены возможные реагенты, методы их дозирования, а также проблемы снижения коррозионной активности реагентов. Систематизированы сведения об устойчивости и летучести галогенидов, используемых при осаждении конкретных покрытий. Показано, что использование металлов-восстановителей (Cd, Zn, Mg и т.д.) для восстановления галогенидов (вместо водорода) может снизить температуру осаждения, исключить наводороживание, снизить затраты и повысить безопасность процесса.

Рассмотрены основные технологии и оборудование для химического газофазного осаждения. Отмечено отсутствие исследовательского CVD – оборудования Российского производства. Проведен анализ проблем дозирования реагентов и типов дозаторов (барботеры, сублиматоры, устройства прямого дозирования). Показано, что имеющиеся устройства дозирования непригодны для металлов-восстановителей.

## Вторая глава

Рассмотрены термодинамические методики моделирования осаждения покрытий в условиях проточных реакторов непрерывного действия с подачей реагентов в реакционную зону и отводом продуктов реакций. Выбрана для применения модель локального термодинамического равновесия вблизи поверхности осаждения, соответствующая максимуму полной энтропии системы при заданных температуре  $T$  и давлении  $P$ . Равновесные параметры и концентрации индивидуальных веществ в модели, определялись из решения системы уравнений связи параметров итерационным методом Ньютона. Схема подобных расчетов реализована в компьютерных программах, одна из которых – программный комплекс «Астра» (автор Б. Г. Трусов, МГТУ им. Баумана) – использовалась в настоящей работе.

Для проведения термодинамического анализа необходима полная и достоверная информация о термодинамических свойствах всех потенциальных компонентов системы, что не всегда обеспечено существующими базами данных. В связи с этим **разработана методика корреляционной оценки термодинамических свойств** химических веществ. Её особенность – предположение о существовании непрерывной и гладкой аналитической зависимости  $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  на локальном интервале параметров, где  $Y$  – одно из свойств однотипных соединений,  $x_i$  – другие свойства тех же соединений (молекулярная масса, число атомов определенного типа в соединении и т.д.). В качестве корреляционной зависимости использовано разложение указанной функции в ряд Тейлора с ограничением числа слагаемых:

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

Для численной оценки свойств соединений по набору известных значений  $Y$  и  $x_i$  для однотипных соединений вычисляются коэффициенты  $b, c_i, d_i, e_i, k_i, r_i, g_{i,j}$  зависимости (1), а затем по известным для соединения значениям  $x_i$  находятся неизвестные величины  $Y$ .

Методика продемонстрировала высокую точность оценки термодинамических свойств на примере галогенидов титана, циркония и гафния, для которых построены корреляционные зависимости теплоемкости ( $C_{p,298}^0$  и её температурных зависимостей), стандартной энтропии ( $S_{298}^0$ ), стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^0$ , рис.1). Среднеквадратичные отклонения ( $\sigma$ ) для теплоемкости конденсированных галогенидов гафния составили  $\sim 4,6\%$  (для

газофазных  $\sim 0,5\%$ ), для стандартной энтропии  $\sim 5,6\%$ , для стандартной энтальпии образования  $\sim 8\%$ .

Корреляционные зависимости использованы для оценки термодинамических свойств иодидов и бромидов гафния, конденсированных  $\text{HfBr}_2$ ,  $\text{HfBr}_3$ ,  $\text{HfBr}_4$ ,  $\text{HfI}_2$ ,  $\text{HfI}_3$ ,  $\text{HfI}_4$  (рис. 1) и газофазных  $\text{HfBr}$ ,  $\text{HfBr}_2$ ,  $\text{HfBr}_3$ ,  $\text{HfBr}_4$ ,  $\text{HfI}$ ,  $\text{HfI}_2$ ,  $\text{HfI}_3$ ,  $\text{HfI}_4$ .

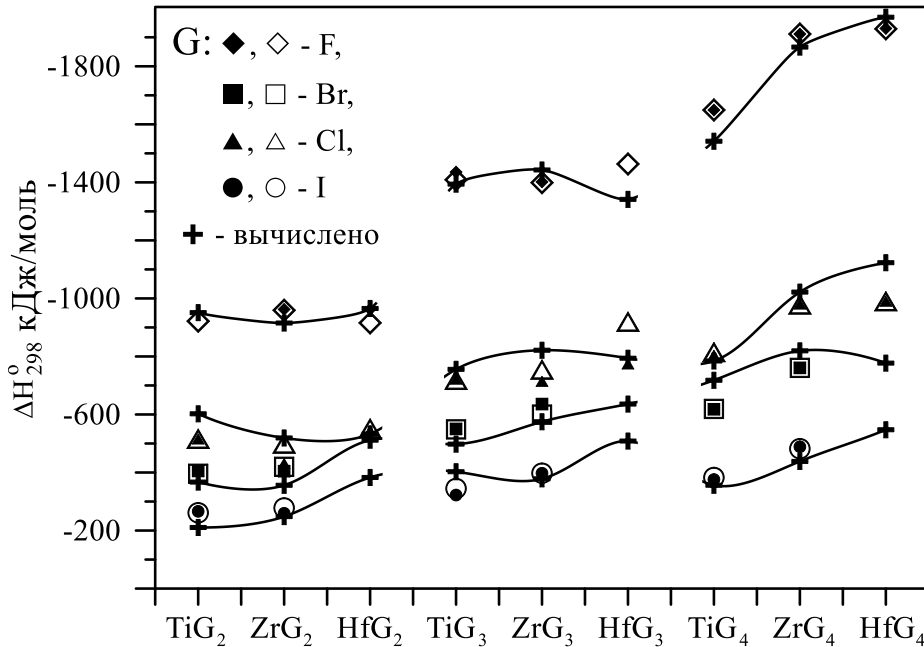


Рис. 1 – Энтальпии образования конденсированных галогенидов Ti, Zr, Hf.

Линии – расчет по ур. (1). Точки  $\blacklozenge, \blacktriangle, \blacksquare, \bullet$  – [Гурвич, Л.В. и др.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.:Наука, 1978-1982.],

$\diamond, \triangle, \square, \circ$  – база FactSage [Bale, C. W. et al. FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments // Calphad. 2009. V.33. №.2. P.295-311.].

Применимость корреляционной оценки свойств компонентов тестировалась на примере термодинамического анализа системы  $\text{PbO-SiO}_2$ . Согласие расчетов с экспериментом было достигнуто при представлении системы твердым раствором стабильных и метастабильных силикатов, что подтвердило надежность оценки термодинамических свойств силикатов. Увеличение числа компонентов повышало точность расчетов (до определенного предела). Последующие расчеты проводились с учетом максимально возможного числа компонентов.

Предложенная методика отличается удобством для компьютерных расчетов свойств химически подобных веществ, высокой надежностью и точностью. Это позволяет рекомендовать полученные величины для включения в термодинамические справочники и базы данных. Методика применялась для оценки термодинамических данных компонентов в системах, используемых для получения покрытий. Всего с ее помощью оценены свойства 108 газообразных и конденсированных веществ.

**Методика послойного термодинамического анализа** разработана для прогнозирования состава слоев покрытий по глубине. Методика основана на модели «многослойных структур», в которой покрытие представляется набором слоев, параллельных поверхности и различающихся по составу. Концентрации элементов постоянны в пределах одного слоя, а между слоями возникает градиент концентраций. Каждый слой рассматривается как локально равновесная подсистема, для которой возможен независимый расчет равновесного состава.

Методика верифицирована на модельных системах высокотемпературного окисления Fe, Cr и сплавов Fe-Cr, Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub>, Fe-Mo, Fe<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub>. Рассчитанные составы слоев покрытий сравнивались с литературными и экспериментальными данными, полученными методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Для сплава Fe<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> результаты сопоставлялись с данными по аномалиям вязкости расплавов в интервале температур 1600–1800 К.

В качестве примера сравниваются результаты термодинамических расчетов состава окалины в системе «Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub> – воздух» (рис. 2, а) в зависимости от массовой доли воздуха ( $m_{\text{газ}} / M$ ) и результаты анализа методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии составов покрытий на Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub> (рис. 2, б).

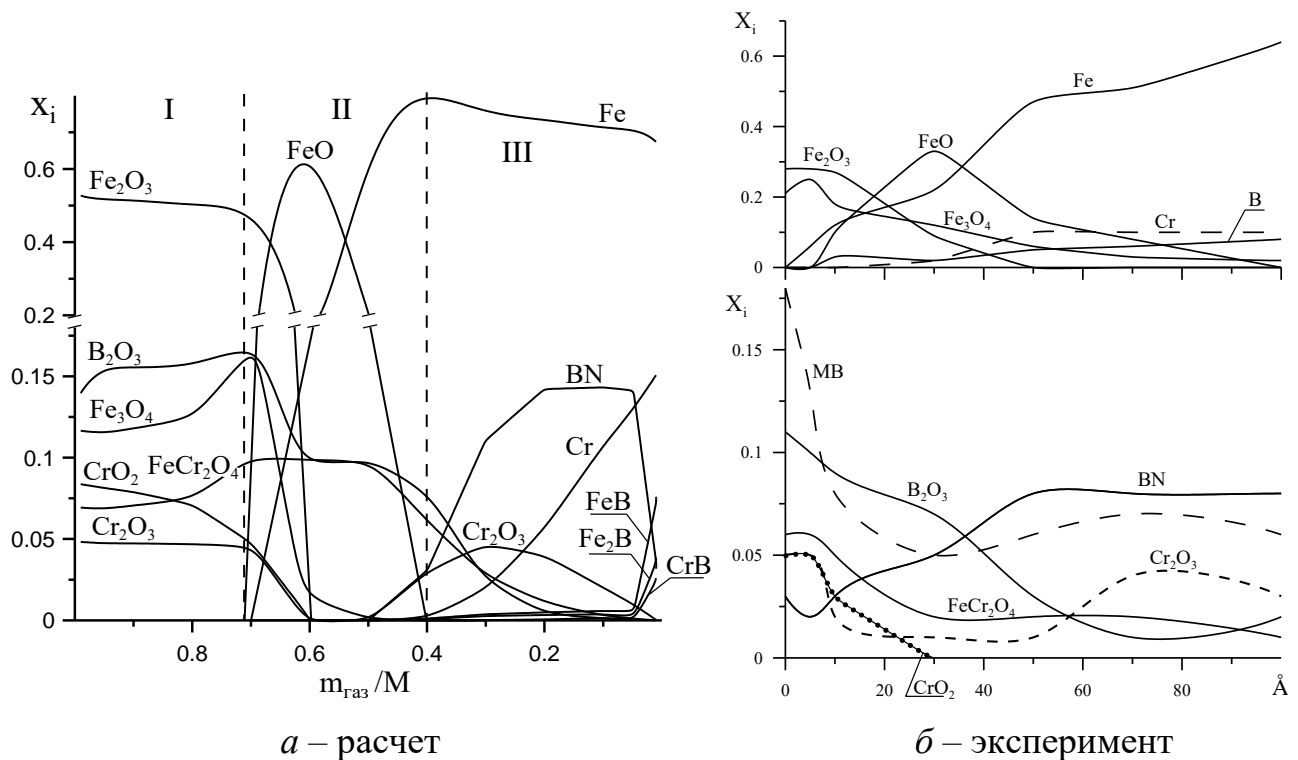


Рис. 2 – Содержание компонентов в конденсированной фазе –  $x_i$  (мол. доли) при  $T = 1473$  К в зависимости от массовой доли воздуха в «Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub>-воздух»: а) расчет; б) эксперимент (M – Fe, Cr).

Сравнение выявило качественное согласие по составу окалин и наличие трех областей с различным составом компонентов по направлению от поверхности вглубь:

- область I – твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , шпинель  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_2$ ;
- область II –  $\text{FeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ ;
- область III – продукты внутреннего окисления и азотирования ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{BN}$ ).

Отличие составов слоев окалин (рис. 2, б) от результатов расчетов (рис. 2, а) определяется наличием термодинамически неравновесных фаз: железо имеется по всей глубине окалины, а не только на границе со сплавом, что, вероятно, связано с высокой скоростью охлаждения сплава, затрудняющей завершение фазовых превращений, процессов окисления и диффузии. В расчетах также не учитывалась сегрегация бора на поверхности, которая привела к образованию боридов по глубине окалины, а не только на границе со сплавом.

Предложенная методика послойного термодинамического анализа удовлетворительно описывает образование слоев покрытий при высоких температурах, способствующих достижению термодинамического равновесия, а отклонения расчетных данных от экспериментальных позволяют судить о механизмах протекающих процессов.

### Третья глава

Для оценки возможностей безводородного осаждения ряда тугоплавких покрытий проводился термодинамический анализ процессов восстановления галогенидов металлами-восстановителями ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ).

**Молибден.** Термодинамический анализ системы « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}(\text{Zn})$ » проводился при условиях, аналогичных условиям осаждения покрытий: давление  $P = 1,01 \cdot 10^5$  Па, температура 600 – 1200 К, соотношении в исходных компонентах  $\text{Cl} / \text{M}^*$  ( $\text{M}^* - \text{Cd}, \text{Zn}$ ) от 1 / 10 до 10 / 1, с учетом медной подложки и примесей кислорода  $\sim 10^{-4}$  мол. %. Учитывалось образование 42-х компонентов газовой фазы и 18-и конденсированных веществ.

Для системы « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ » при стехиометрическом соотношении  $\text{Cl} / \text{Cd} = 2/1$  (рис. 3) оценено содержание компонентов газовой фазы и выделены три температурных интервала стабильности конденсированных фаз (медь присутствует во всех). Ниже  $T = 840$  К в конденсированной фазе образуются  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$  и  $\text{CdCl}_2$ , при 840 – 900 К образуются  $\text{Mo}$  и  $\text{MoO}_2$ , а выше 900 К образуется только молибден, что позволяет получить чистое молибденовое покрытие. Повышение температуры приводит к травлению молибденового покрытия и подложки, а образование оксихлоридов молибдена способствует связыванию примесей кислорода.

Оценка состава фаз проводилась и при соотношениях  $\text{Cl} / \text{Cd}$ , отличающихся от стехиометрии, что позволило определить области существования конденсированных фаз в зависимости от соотношения реагентов и температуры (рис. 4, а).

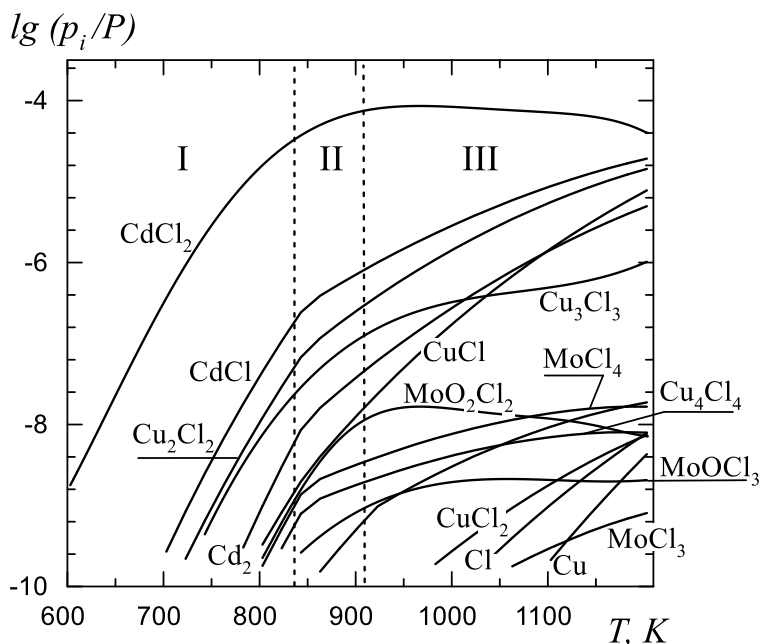


Рис. 3 – Зависимость равновесного состава газовой фазы  $p_i/P$  (отношение парциального давления компонента к общему) в системе « $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ » от температуры при соотношении  $\text{Cl}/\text{Cd} = 2/1$ . Области конденсированных компонентов: I –  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ , II –  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$ , III –  $\text{Mo}$ .

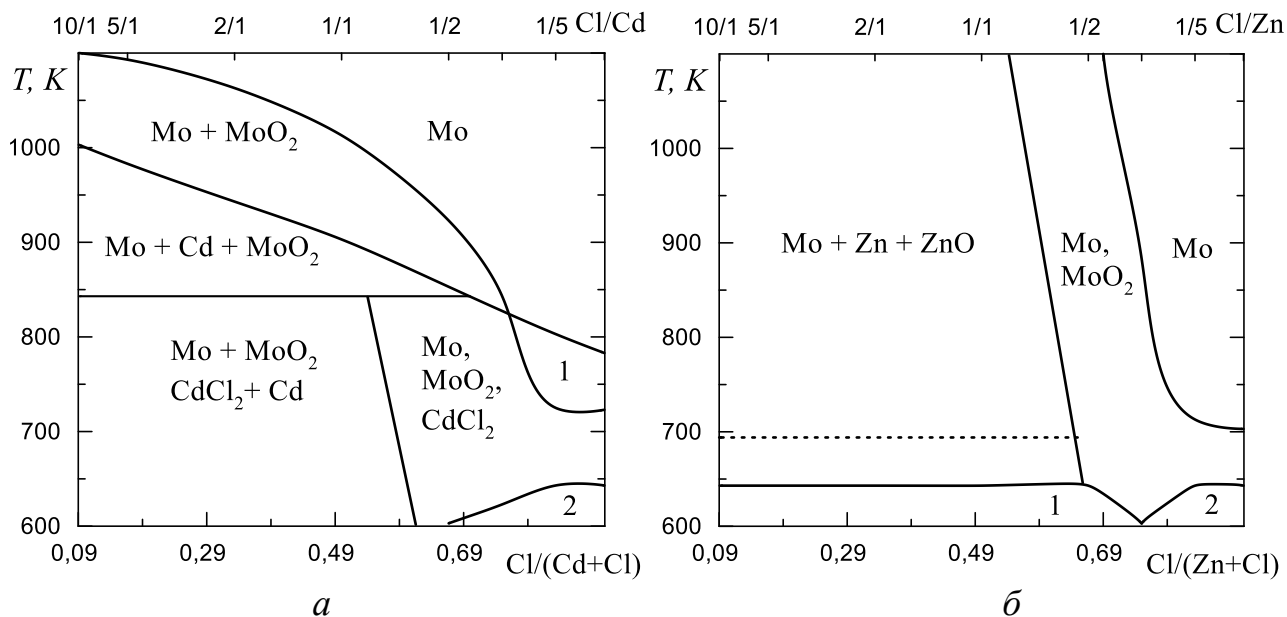


Рис. 4 – Области стабильности конденсированных фаз, образующихся:  
 а) в смеси  $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ : 1 –  $\text{Mo}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ; 2 –  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$ ;  $\text{Cd}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ;  
 б) в смеси  $\text{MoCl}_5 - \text{Zn}$ : 1 –  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ; 2 –  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ;  
 пунктир – переход  $\text{Zn}_{(\text{ТВ})} \leftrightarrow \text{Zn}_{(\text{Ж})}$ .

Область однофазного молибдена существует во всём расчетном диапазоне соотношений  $\text{Cl}/\text{Cd}$ : при избытке кадмия – выше  $\sim 1100$  К, а при недостатке кадмия – выше  $\sim 800$  К. При снижении температуры наблюдается область молибдена с примесями  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{CuCl}$ . В условиях, близких к

стехиометрическим, получение чистого молибдена предпочтительно при 800 – 900 К. Уменьшение содержания кадмия снижает выход реакции по молибдену.

Для системы « $\text{MoCl}_5 - \text{Zn}$ » (рис. 4, б) избыток цинка не способствует получению однофазного молибдена из-за соосаждения цинка, его оксидов и интерметаллидов (ниже 850 К). Однофазные молибденовые покрытия могут быть получены при соотношении  $\text{Cl} / \text{Zn} > 5 / 1$  и температурах не ниже 700 К (рис. 4, б).

**Тантал.** Термодинамический анализ систем « $\text{TaCl}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{TaCl}_5 - \text{Zn}$ », « $\text{TaBr}_5 - \text{Zn}$ », « $\text{TaI}_5 - \text{Cd}$ », « $\text{TaI}_5 - \text{Zn}$ » выполнен для условий осаждения покрытий ( $P = 1.01 \cdot 10^5$  Па, температура – от 600 до 1200 К, медная подложка, учитывались примеси кислорода  $\sim 10^{-4}$  мол. %. Проведен расчет равновесных составов и, аналогично системам с  $\text{MoCl}_5$ , построены области существования конденсированных фаз в зависимости от соотношения  $\Gamma / \text{M}^*$  ( $\Gamma - \text{Cl, Br, I}$  и  $\text{M}^* - \text{Cd, Zn}$ ) и температуры.

Для смеси  $\text{TaCl}_5 - \text{Zn}$  (рис. 5, а) область осаждения однофазного тантала находится при температуре выше 950 К в интервале соотношений  $1/1,3 < \text{Cl}/\text{Zn} < 5/1$ . При понижении температуры в указанном интервале  $\text{Cl}/\text{Zn}$  вместе с танталом могут соосаждаться  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaCl}_2$ ,  $\text{Zn}$ .

Для смеси  $\text{TaCl}_5 - \text{Cd}$  (рис. 5, б) однофазный тантал может быть получен выше  $\sim 950$  К в более широком диапазоне соотношений  $\text{Cl}/\text{Cd}$  от 1/10 до 3/1, чем в системе  $\text{TaCl}_5 - \text{Zn}$ . Ниже 950 К возможно соосаждение примесей  $\text{Cd}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{TaCl}_2$ , а при соотношении  $\text{Cl}/\text{Cd} > 5/1$  получение  $\text{Ta}$  невозможно в расчетном диапазоне температур.

Для смеси  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$  (рис. 5, в), в отличие от  $\text{TaCl}_5 - \text{Cd}$ , однофазный тантал может осаждаться при любых соотношениях  $\text{Br}/\text{Cd}$ . В диапазоне  $\text{Br}/\text{Cd}$  от 2/1 до 10/1 (стехиометрическое содержание кадмия или ниже) чистый тантал может быть получен выше 750 К. В диапазоне  $\text{Br}/\text{Cd}$  от 1/1.3 до 1/10 чистый тантал можно получить выше 970 К. При уменьшении температуры наряду с танталом могут соосаждаться примеси  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{CdBr}_2$ .

Для смесей  $\text{TaBr}_5 - \text{Zn}$ ,  $\text{TaI}_5 - \text{Zn}$  и  $\text{TaI}_5 - \text{Cd}$  анализ построенных областей стабильности конденсированных фаз показал высокую вероятность осаждения тантала (в газовой фазе) при температурах ниже температур испарения реагентов.

Из рассмотренных систем наиболее удобна для осаждения однофазного тантала система  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ , где тантал может быть получен при температуре выше 750 К. К тому же, температура испарения кадмия ниже, чем у цинка.

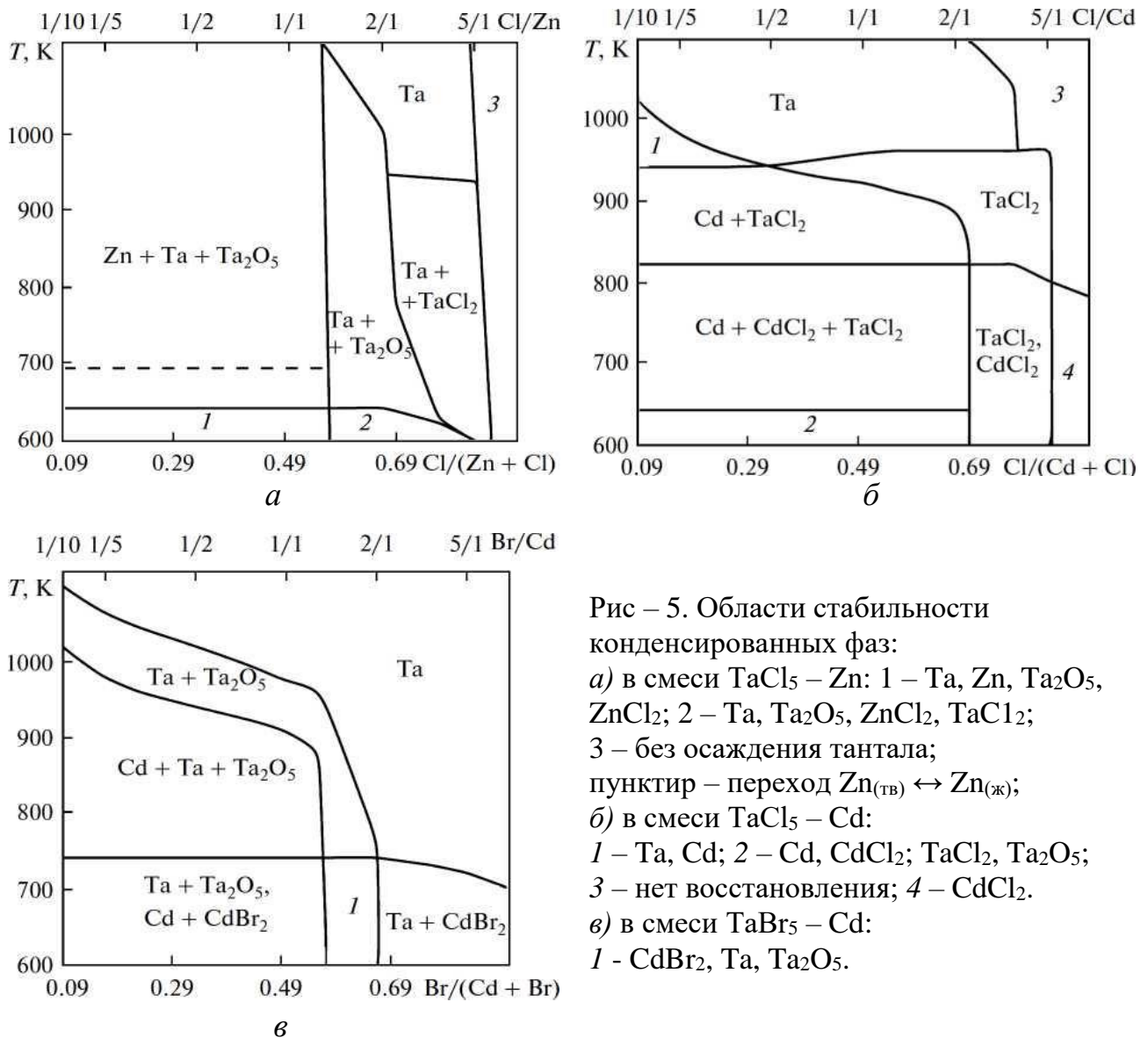


Рис – 5. Области стабильности конденсированных фаз:  
 а) в смеси  $\text{TaCl}_5 - \text{Zn}$ : 1 –  $\text{Ta}, \text{Zn}, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{ZnCl}_2$ ; 2 –  $\text{Ta}, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{ZnCl}_2, \text{TaCl}_2$ ; 3 – без осаждения тантала; пунктир – переход  $\text{Zn}_{(\text{ТВ})} \leftrightarrow \text{Zn}_{(\text{Ж})}$ ;  
 б) в смеси  $\text{TaCl}_5 - \text{Cd}$ : 1 –  $\text{Ta}, \text{Cd}$ ; 2 –  $\text{Cd}, \text{CdCl}_2, \text{TaCl}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5$ ; 3 – нет восстановления; 4 –  $\text{CdCl}_2$ .  
 в) в смеси  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ : 1 –  $\text{CdBr}_2, \text{Ta}, \text{Ta}_2\text{O}_5$ .

**Тантал на стали.** Термодинамический анализ системы « $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ » с подложкой из стали 12X18H10T ( $\text{Fe}67,9 \text{C}0,12 \text{Cr}18 \text{Ni}10 \text{Ti}0,8 \text{Si}0,8 \text{Mn}2$  масс.%) проведен для температур от 623 К до 1423 К при  $\text{Cd} / \text{Br} = 1$  с использованием модели многослойных структур. Доля элементов стали  $S = m_s / (m_s + m_g) \cdot 100$  масс.% ( $m_s$  – масса элементов стали,  $m_g$  – масса элементов газовой фазы) варьировалась от 0,2 % во внешнем слое до 98 % в слое, примыкающем к стали.

При  $S = 2\%$  (граница «покрытие-газ», рис. 6, а) область формирования тантала с примесью интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Ta}$  (~ 15-20%) находится выше 1073 К. Вероятно, удаление  $\text{CrBr}_2$  потоком газа немного снизит температуру получения чистого тантала (ближе к 1023 К). Анализ распределения фаз по глубине покрытия при температуре 1123 К (рис. 6, б) показал, что содержание  $\text{Fe}_2\text{Ta}$  максимально на границе «тантал-сталь». Содержание Cr в покрытии ниже, чем содержание Fe и Ni, что связано с частичным испарением хрома в виде  $\text{CrBr}_2$ .

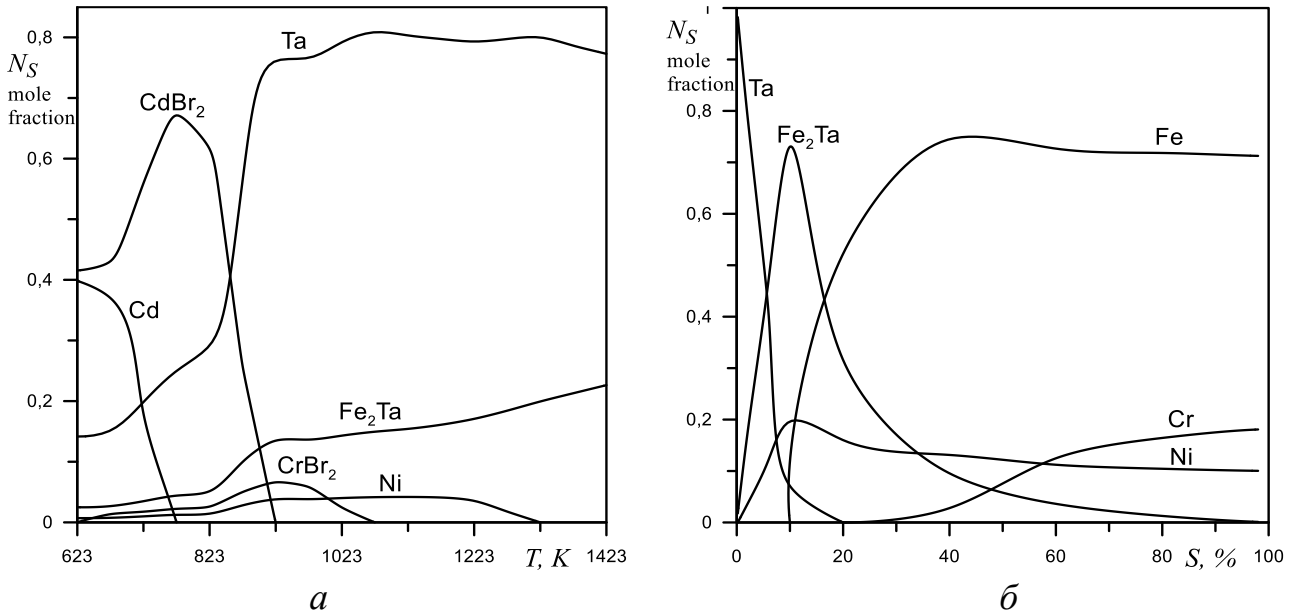
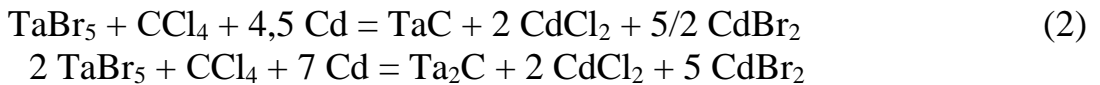


Рис. 6 – Составы поверхностных слоев на стали 12X18H10T:

- а) температурная зависимость состава слоя при соотношении  $S = 2\%$ ;  
 б) зависимость состава покрытия от соотношения  $S$  (по глубине) при  $1123\text{ K}$ .

**Карбиды тантала.** Термодинамический анализ осаждения карбидов тантала проведен для системы « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ », в которой возможно образование карбидов в соответствии с реакциями:



Расчеты 12 240 равновесных составов проведены при  $P = 1,01 \times 10^5$  Па,  $T = 673 - 1673$  К, соотношениях в исходных компонентах:  $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{C}) = 0,01 - 0,909$  и  $\text{Cd}/(\text{Cd}+\text{hal}) = 0 - 0,952$ , где  $\text{hal} = \text{Cl} + \text{Br}$ . Учитывалась возможность образования 38-и компонентов газовой фазы и 11-и конденсированных веществ. По результатам построены области стабильности конденсированных фаз (рис. 7, а), на которых области гомогенности карбидов соответствовали твердым растворам  $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}$ , определяемым фазовой диаграммой  $\text{Ta} - \text{C}$ . При  $973\text{ K}$  область гомогенности  $\text{TaC}_y$  находится в диапазоне  $y = 0,815 - 1$ , а  $\text{Ta}_{2-z}\text{C}$  – в диапазоне  $z = 0,085 - 0,199$ .

Согласно диаграмме областей стабильности (рис. 7, а) однофазный  $\text{TaC}_y$  формируется при небольшом избытке тантала в реакционной смеси  $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{C}) \sim 0,6$  (стехиометрия 0,5), однофазный  $\text{Ta}_{2-z}\text{C}$  – также при избытке тантала  $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{C}) \sim 0,72$  (стехиометрия 0,67). Допустимое для осаждения карбидов содержание кадмия варьируется в широком диапазоне: от стехиометрического  $\text{Cd}/(\text{Cd} + \text{hal}) = 0,33$  до 0,9 ( $0,4 < \text{Cd}/\text{hal} < 9$ ).

Эффективность осаждения оценивалась степенью превращения тантала, то есть мольной долей тантала –  $x_{\text{Ta}}$ , переходящего в конкретный карбид:

$$x_{\text{Ta}} = n_{\text{Ta(c)}} / N_{\text{Ta}}, \quad (3)$$

где  $n_{\text{Ta(c)}}$  – число моль тантала в карбиде,  $N_{\text{Ta}}$  – число моль тантала в системе.

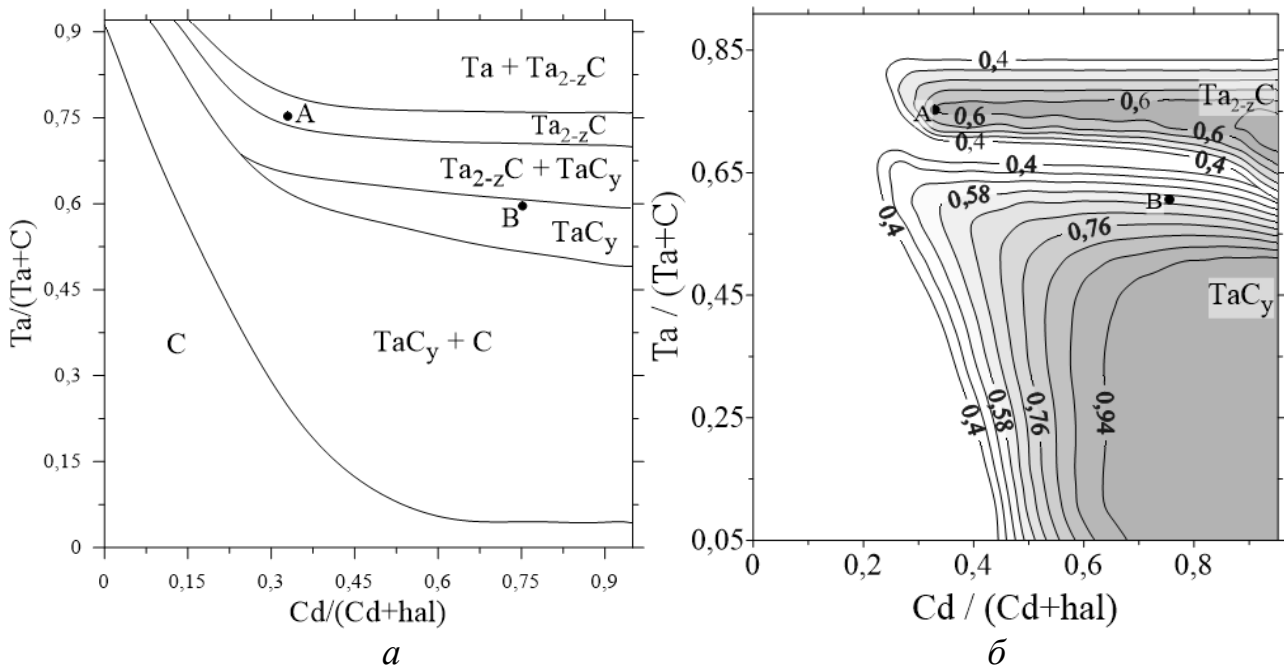


Рис. 7 – Система «TaBr<sub>5</sub> – CCl<sub>4</sub> – Cd» (при T = 973 К):

- а) области стабильности компонентов конденсированной фазы;  
 б) зависимость степени превращения тантала в карбиды.

При 973 К степень превращения тантала в карбиды растет с ростом содержания кадмия (рис. 7, б). В областях однофазных Ta<sub>2</sub>C и TaC (рис. 7, а) степень превращения  $x_{\text{Ta}} \sim 0,6$  (рис. 7, б). Максимальное превращение тантала в карбид  $x_{\text{Ta}} \sim 0,94$  достигается в двухфазной области TaC + C (рис. 7, а).

Анализ температурных зависимостей равновесных составов конденсированных фаз показал, что однофазный карбид Ta<sub>2-z</sub>C близкий по составу к точке «А» стабилен в диапазоне  $T = 965 - 1075$  К, а однофазный карбид TaC<sub>y</sub>, близкий по составу к точке «В» – в диапазоне  $T = 840 - 1100$  К.

Таблица 1 – Оптимальные условия осаждения карбидов тантала.

Карбид	T, К	Ta/(Ta+C)	Cd/(Cd+hal)
TaC <sub>0.91</sub>	913	0,6	0,75
TaC <sub>0.875</sub>	1053	0,6	0,91
TaC <sub>0.878</sub>	1133	0,67	0,5
Ta <sub>1.91</sub> C	933	0,71	0,33
Ta <sub>1.915</sub> C	973	0,75	0,33
Ta <sub>1.90</sub> C	1073	0,75	0,4

Оценка максимальной степени превращения тантала в карбиды для системы «TaBr<sub>5</sub> – CCl<sub>4</sub> – Cd» проводилась при температурах ниже 1200 К. Для карбида Ta<sub>2-z</sub>C выбирались условия, оптимальные для составов с максимальным содержанием тантала, а для TaC<sub>y</sub> – составы, близкие к максимальной температуре плавления. Условия максимального превращения тантала в карбиды с разной стехиометрией представлены в таблице 1. Установлено, что для получения TaC<sub>y</sub> желательно поддерживать соотношение Ta/C = 1,5 – 2, а для

$Ta_{2-z}C$  – соотношение  $Ta / C = 2,45 - 3$ . При этом содержание кадмия в смеси должно быть стехиометрическим (для образования  $CdCl_2$  и  $CdBr_2$ ) или немного выше стехиометрического.

**Лимитирующие стадии.** Для исследованных систем выполнен анализ лимитирующих стадий CVD-процессов на основе критерия Дамкёлера  $Da$ . Диффузионный контроль, при котором  $Da > 1с$  и скорость процесса осаждения ограничена поступлением реагентов через пограничный слой, реализуется в системах « $TaBr_5-Cd$ » и « $MoCl_5-Cd$ » выше 900–1000 К, а в системе « $TaBr_5-CCl_4-Cd$ » – выше 1100 К. Установлено, что в диффузионных парах « $Ta$ –сталь» при температурах ниже 1000 К твердофазная диффузия тантала заторможена, что подавляет образование термодинамически ожидаемых фаз ( $Fe_2Ta$ ).

#### Четвертая глава

На основе термодинамического анализа (глава 3) сформулированы требования к процессу осаждения покрытий в системах «галогенид металла – металл-восстановитель»: точное дозирование реагентов, отдельная подача (для предотвращения их преждевременного смешения) и обеспечение коррозионной стойкости материалов в агрессивной реакционной среде.

Для дозирования реагентов и обеспечения точного контроля состава газовой фазы разработана методика, основанная на насыщении газа-носителя парами реагента при фиксированной температуре. Мольный расход реагента  $C_i$  (моль/ч) в таких дозаторах определяется уравнением

$$C_i = c_i G_i, \quad (4)$$

где  $G_i$  ( $m^3/час$ ) – объемный расход газа-носителя, а  $c_i$  (моль/ $m^3$ ) – концентрация паров реагента в дозаторе, задаваемая температурой испарителя  $T$  и парциальным давлением паров реагента  $p_i$ , в соответствии с уравнением:

$$c_i = p_i / RT \quad (5)$$

Для реализации данной методики созданы и запатентованы два типа дозаторов-смесителей, действие которых основано на увеличении пути и времени контакта газа с поверхностью испаряемого вещества.

Первый – внешний дозатор типа «сатуратор» для летучих твердых и жидких реагентов (например,  $CCl_4$ ) при температурах до 323 К (рис. 8, а). Второй – встроенный дозатор типа «улитка» (рис. 8, б), размещенный в верхней части реактора и предназначенный для твердых реагентов с температурами испарения до 973 К.

Тестовые испытания дозаторов с реагентами ( $CCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $Cd$ ,  $TaBr_5$ ,  $MoCl_5$ ) подтвердили, что реальные расходы реагентов близки к расчетным при потоках газа через испарители не более ~20 мл/с и температурах, обеспечивающих давление паров до ~50 торр в диапазоне расходов  $0,3-3 \times 10^{-3}$  моль/ч.

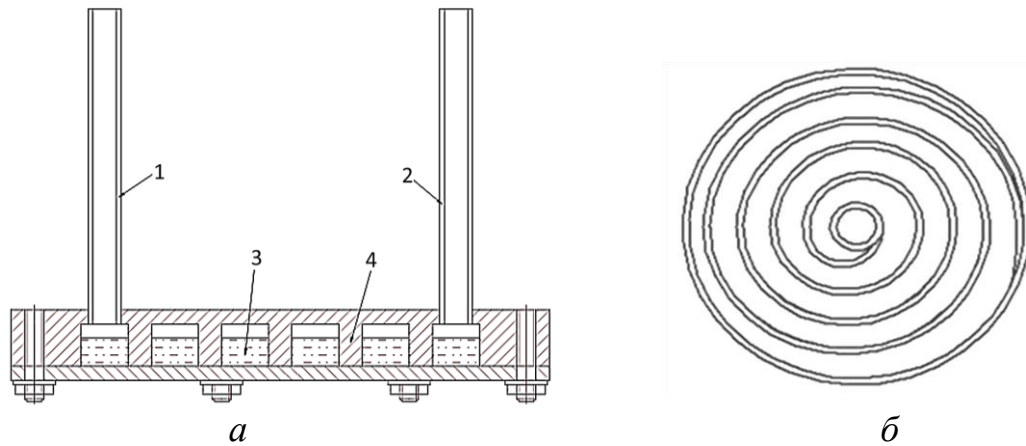


Рис. 8 – Дозаторы-смесители: а) внешний дозатор «сатуратор» (1, 2 – патрубki входа и выхода газа, 3 – испаритель, 4 – перегородки), б) встроенный в реактор дозатор типа «улитка» (показано сечение).

**Организация CVD-процесса с металлами-восстановителями** первоначально отработывалась на специально созданных кварцевых установках: с верхней подачей реагентов (для осаждения Mo, Ta, Re, HfB<sub>2</sub>) и с нижней (для осаждения HfC). Полученный опыт использован при разработке экспериментальной установки для плоских образцов ЭУ-ЛП, на которой получена основная часть покрытий. Установка включает в себя: блок энергоснабжения и управления, модуль подготовки газов с ловушками селективной очистки от O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, углеводородов, блок регуляторов расхода газов, термостатированные дозаторы реагентов, реакторный блок со встроенными дозаторами и блок утилизации, в котором отходящие продукты (в том числе токсичные) последовательно осаждаются в холодной конденсационной зоне и улавливаются, проходя через смесь поглотителя на основе цеолита и NaOH.

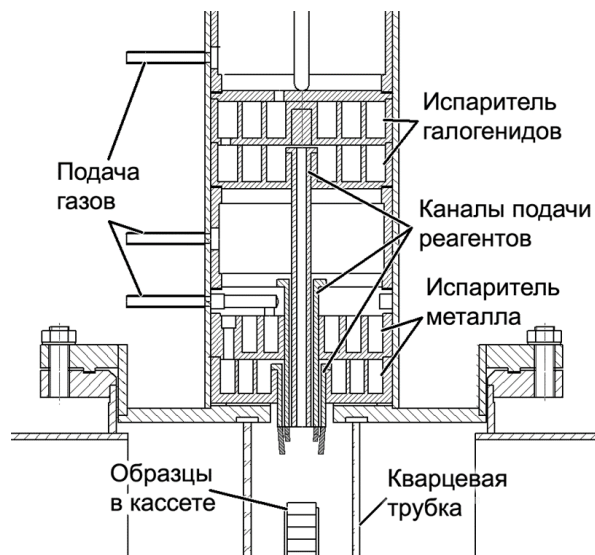


Рис. 9 – Схема осаждения покрытий в реакторе установки ЭУ-ЛП.

**Основная особенность реактора** (рис. 9) заключается в отдельной подаче реагентов в потоках газа-носителя по отдельным каналам подачи через

специальное сопло сверху вниз в реакционную зону и их смешивание вблизи образца, что предотвращает нежелательные реакции в газовой фазе. Верхний двухкаскадный дозатор «улитка» использовался для подачи паров галогенидов, например,  $TaBr_5$  при 423–480 К, из нижний – паров металла-восстановителя, например,  $Cd$  при 723–763 К. По среднему каналу при получении карбида тантала подавался  $CCl_4$ .

Другой особенностью реактора является возможность работы в двух режимах: с холодными стенками (образец в кварцевой трубке нагревается индуктором) или с горячими стенками (при нагреве резистивным нагревателем).

**Выбор конструкционных материалов** проводился на основе термодинамического анализа коррозионной стойкости металлов и сплавов ( $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mo$ ,  $Ni$ , сталь 25Х3МЗНБЦА,  $Ni_3Al$ , ВКНА, ЖС32) в реакционной среде « $TaBr_5 - Cd$ ». Оценивалось газофазное травление при высокотемпературном коррозионном воздействии и образование летучих бромидов ( $CuBr_2$ ,  $AlBr_3$ ,  $CrBr_2$  и др.).

Показано, что наиболее стойкими являются  $Mo$  и  $Ni$ . Расчётная глубина коррозии  $Ni$  в парах  $TaBr_5$  при 750 К за 3000 часов менее 1 мкм, что подтверждено последующими испытаниями. Более активные элементы  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Ti$  в составе сплава могут восстанавливать  $TaBr_5$ , конкурируя с кадмием, что изменит состав поверхности, а присутствие углерода приведёт к образованию карбида тантала на границе «металл–покрытие». Полученные результаты обосновывают целесообразность использования защитного никелевого покрытия либо футеровки из  $Ni$  или  $Mo$  для предотвращения коррозии реакционной камеры в среде галогенидов; эти же материалы рекомендуются для изготовления высокотемпературных испарителей.

**Масштабирование.** Разработанный физико-химический подход к осаждению покрытий, реализованный на установке ЭУ-ЛП, масштабирован для изделий различной геометрии. 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; для внутренних поверхностей труб – с нагревом потока реакционной смеси внутри трубы. Все разработанные установки предназначены для решения исследовательских задач и отработки методик процессов осаждения.

## Пятая глава

**Покрyтия молибдена, тантала, рения и  $HfB_2$**  получены с использованием металлов-восстановителей в кварцевой установке с верхней подачей реагентов. Покрyтия  $Mo$  осаждали на медь,  $Re$  и  $Ta$  – на медь и молибден,  $HfB_2$  – на графит. Использовались, соответственно, пары  $MoCl_5$ ,  $ReCl_5$ ,  $TaBr_5$  и  $Cd$ , а для  $HfB_2$  – пары  $HfI_4$ ,  $BCl_3$  и металл-восстановитель  $Mg$ .

В кварцевой установке с нижней подачей реагентов осаждали покрyтия  $HfC$  на молибден из смеси  $HfBr_4 - CCl_4 - Mg$  при атмосферном давлении и температурах от 800 до 1200 К в течении 0,5 – 1 часа. На  $Cu$  и  $Mo$  наносили также

многослойные покрытия (табл. 2), осаждая каждый слой в течении 60 минут при расходе реагентов  $\sim 0,001$  моль/ч (по кадмию).

Осаждение однофазных покрытий начиналось при температурах: молибдена – 920 К, тантала – 800 К, рения – 850 К. При увеличении содержания кадмия до соотношения Галоген/Cd  $\sim 1 / 5$  температура начала осаждения однофазных Mo и Ta повышалась до 1100 К. Re при избытке кадмия не осаждался. Оптимальные условия осаждения в течение 1 часа представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Слои 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	

Таблица 3 – Оптимальные условия осаждения покрытий Mo, Re, Ta, HfB<sub>2</sub>, HfC.

Подложка	Покрытие	Галогенид	Галоген/Cd (кроме <i>a</i> и <i>б</i> )	T, К образца	T, К литобзор	h, мкм
Cu	Mo	MoCl <sub>5</sub>	2 / 1	923	$\sim 1123 \div 1223$	0,58
Cu	Re	ReCl <sub>5</sub>	10 / 1	973	$\sim 1273 \div 1573$	0,35
Mo	$\alpha$ -Ta	TaBr <sub>5</sub>	1 / 1	1073	$\sim 1073 \div 1273$	0,68
C	HfB <sub>2</sub>	HfI <sub>4</sub>	1 / 2 <sup>a)</sup>	1173	$\sim 1123 \div 1223$	2,6
Mo (Re)	HfC	HfBr <sub>4</sub>	1 / 1,3 <sup>б)</sup>	1073	$\sim 1373 \div 1473$	3

<sup>a)</sup> HfI<sub>4</sub> / VCl<sub>3</sub> / Mg = 1 / 2 / 20; <sup>б)</sup> HfBr<sub>4</sub> / CCl<sub>4</sub> / Mg = 1 / 1 / 10.

Покрытия имеют кристаллические структуры, соответствующие объёмным материалам: Cu, Ta( $\alpha$ ) и HfC – ГЦК, Mo – ОЦК, Re – ГПУ, и HfB<sub>2</sub> – простая гексагональная (P6/mmm). Mo, Ta, Re и HfC осаждались в виде поликристаллических столбчатых структур с кристаллитами 0,5 - 1,5 мкм в поперечнике. В покрытиях Re на Cu и HfB<sub>2</sub> на Mo кристаллиты немного крупнее до 5 - 8 мкм. Толщина однослойных покрытий HfB<sub>2</sub>, Mo, Re, Ta составила от 1 до 3 мкм. При оптимальных условиях осаждения толщины – h приведены в таблице 3. Многослойные покрытия молибден-рений-тантал (табл. 2) имели толщину от 8 до 10 мкм. Текстурные исследования не выявили упорядочения полюсной плотности ни на одной из использованных подложек, например, у Mo текстура отсутствует (рис. 10, *a*).

Среди всех покрытий только у тантала на молибдене на прямых полюсных фигурах (ППФ) наблюдались области с повышенной интенсивностью полюсов в центре и на периферии и ослабленной на средних углах (рис. 10, *б*), что связано с наличием компонент  $\langle 200 \rangle$  и  $\langle 310 \rangle$  аксиальной текстуры, для каждой из которых кристаллографическое направление  $\langle mnp \rangle$  параллельно оси текстуры. Аксиальные текстуры характерны для пиролитических покрытий; их ось ориентирована по нормали к поверхности (при ненаправленном потоке) или близко к направлению молекулярного пучка. Они образуются в покрытиях на

подложках без ориентирующего влияния (мелкозернистых и полированных).

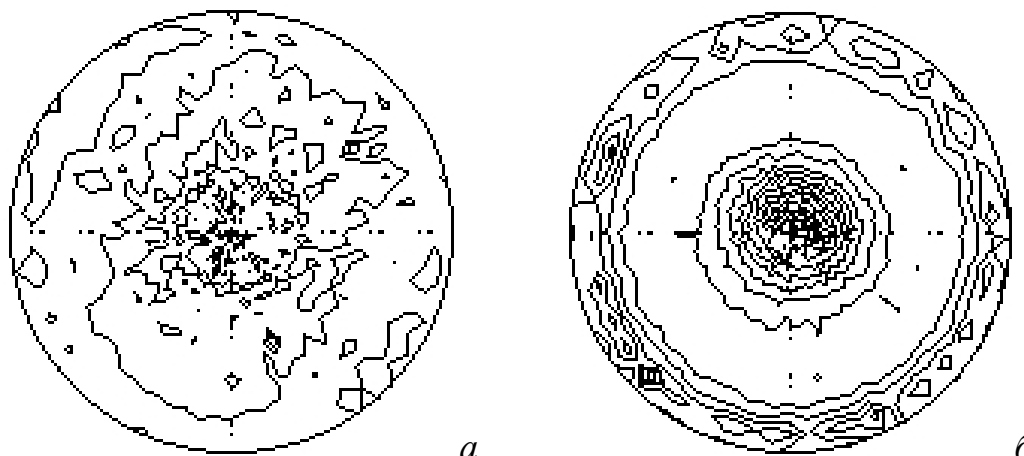


Рис. 10 – Прямые полюсные фигуры покрытия тантала на молибдене:  
а) подложки Мо (200) и б) покрытия – Та (200).

**Таким образом,** температуры осаждения при восстановлении металлом-восстановителем ниже, чем при восстановлении водородом (табл. 3), что подтверждает результаты термодинамического анализа. Так, для системы  $TaBr_5 - Cd$  экспериментально установленные температуры осаждения (800 – 1100 К) согласуются с термодинамической оценкой. Экспериментально выявленные закономерности осаждения Мо и Та также совпадают с результатами термодинамического анализа: повышение минимальной температуры осаждения при избытке кадмия, отсутствие примесей оксидов в покрытиях из-за образования оксигалогенидов.

### **Осаждение покрытий молибдена в установке ЭУ-ЛП**

Молибден осаждался на подложки из Cu, стали 3, стали 12X18H10T, сплава ЖС6У-ВИ (Ni59Cr11Co9W9Al6Ti2Mo2Nb1 масс.%). В соответствии с термодинамическими расчётами для смеси « $MoCl_5 - Cd$ » соотношение Cl / Cd задавалось не выше стехиометрического (2/1), температура осаждения составляла от 823 до 1123 К (индукционный нагрев).

**Покрытия молибдена на меди** при 823 К состояли из плотного слоя мелких неориентированных кристаллитов и осаждались со скоростью ~0,1 мкм/ч, при увеличении температуры до 1000 К скорость увеличивалась до ~0,2 мкм/ч. Скорость роста и морфология покрытий незначительно отличались от таковых, полученных при водородном восстановлении. Как и предсказывали термодинамические расчёты, наблюдалось слабое травление медной подложки с образованием хлоридов меди, способствовавшее очистке поверхности.

**Осаждение молибдена на стали 3** похоже на осаждение покрытий на меди. Скорость осаждения при 900 К составляла ~0,1 мкм/ч и росла до ~0,2 мкм/ч при повышении температуры до 1000 К. В отличие от меди, сталь 3 практически не подвергалась коррозии в парах галогенидов.

**Покрытия молибдена на стали 12X18H10T** осаждались быстрее, чем на меди и стали 3: при 923 К со скоростью 0,55 мкм/ч, а при 1000 К – около 0,7

мкм/ч. Рентгеновский анализ покрытия, полученного при 1000 К в течение часа, выявил наличие Mo,  $\gamma$ -Fe и  $\alpha$ -Fe (рис. 11, а). Частичная стабилизация  $\alpha$ -Fe связана с сегрегацией хрома, отчётливо проявившейся на концентрационных профилях в поверхностных слоях образца, выдержанного 3 часа при 923–1000 К (рис. 11, б).

На образцах, которые использовались для осаждения покрытий впервые, сегрегация хрома и образование  $\alpha$ -Fe не зафиксированы. Сегрегационные процессы и фазовые превращения в стали 12Х18Н10Т приводят к образованию центров зародышеобразования, чем объясняется сравнительно высокая скорость осаждения покрытий, особенно в самом начале процесса.

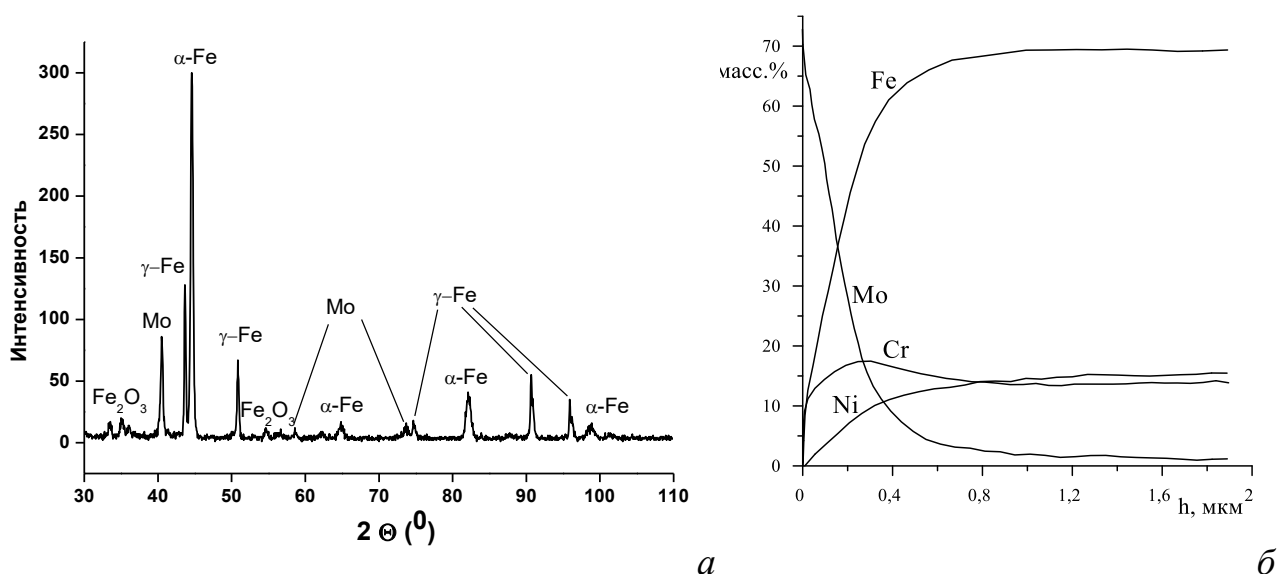


Рис.11 – Покрытие молибдена на стали 12Х18Н10Т: а) рентгеновский спектр (CuK $\alpha$ ); б) концентрационный профиль распределения элементов в покрытии.

**Покрытия молибдена на сплаве ЖС6У-ВИ** осаждались при 1023 К в течение одного часа со скоростью 0,9 мкм/ч. Относительно высокая скорость осаждения, как и случае стали 12Х18Н10Т, может быть обусловлена большим количеством центров зародышеобразования. Покрытия идентичны покрытиям молибдена на подложках из стали 12Х18Н10Т; их толщина росла с увеличением температуры и продолжительности осаждения.

Таблица 4 – Относительная концентрация элементов на глубине 5 и 25 нм в покрытии Mo (1 час осаждения) на подложке из ЖС6У-ВИ.

h, нм	C, ат.%	O, ат.%	Mo, ат.%	Ni, ат.%
5	36	11	37	16
25	17	9	56	18
Пересчет концентраций без учёта углерода и кислорода.				
5			70	30
25			76	24

По данным РФЭС в покрытиях на глубинах 5 и 25 нм (табл. 4) концентрация примесей углерода и кислорода снижается с глубиной, что

указывает на их адсорбцию преимущественно после осаждения покрытий. Без учета примесей покрытие содержит 70-76 ат.% Мо и 24-30 ат.% Ni. Таким образом, концентрация никеля на поверхности сплава повышена, и никель диффундирует в покрытие аналогично хрому в стали 12X18H10T.

**Таким образом,** молибденовые покрытия в системе  $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$  получены при 823–1123 К и атмосферном давлении, что согласуется с термодинамическими расчетами. В процессе осаждения на границе «покрытие–подложка» формируется диффузионный слой толщиной до 1,5 мкм. При этом на стали 12X18H10T зафиксирована сегрегация хрома, а на сплаве ЖС6У-ВИ сегрегация никеля из подложки в приповерхностную зону покрытия. Скорость осаждения молибдена при резистивном нагреве (0,58 мкм/ч) выше, чем при индукционном (0,2 мкм/ч), что связано с более полным прогревом реакционной смеси и, соответственно, эффективной термической активацией реагентов в объеме пара.

### **Осаждение покрытий тантала в установке ЭУ-ЛП**

Тантал осаждали на Cu, W, Mo, графит МПГ, терморасширенный графит (ТРГ), сталь 3, сталь 12X18H10T, сплав ЖС6У-ВИ. Галогениды ( $\text{TaBr}_5$  или  $\text{TaCl}_5$ ) загружались в дозатор галогенидов, Cd – в дозатор металла-восстановителя (рис. 9); при использовании водорода он подавался по среднему каналу. Оптимальные температуры и соотношения реагентов задавались в соответствии с результатами термодинамических расчетов для системы  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ .

**Схему получения и исследования покрытий** рассмотрим на примере **осаждения тантала на медь** с использованием смесей  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$  или  $\text{TaCl}_5 - \text{Cd}$ . Образцы в кварцевой трубке нагревались индуктором до 923 – 1073 К в течение 2-х часов. Пары галогенида подавались в реактор со скоростью 0,3 – 1  $\times 10^{-3}$  моль/ч, а пары кадмия – со скоростью 2,4 – 8  $\times 10^{-3}$  моль/ч; при этом соотношение Cd/галоген, как правило, составляло около 1/2.

Покрытия  $\alpha$ -Ta из смеси  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$  получены при 1023 К и выше. Концентрационный профиль покрытий определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. На рисунке 12 приведён профиль покрытия  $\alpha$ -Ta, полученного при 1073 К за 2 часа. Схема анализа профиля заключалась в его условном разделении на три области: 0 –  $h_1$  (первый перегиб) – область конденсационного покрытия;  $h_1 - h_2$  (второй перегиб) – область взаимной диффузии;  $h_2 - h_3$  – область преимущественной диффузии элемента покрытия в матрицу. Величина  $h_2$  принималась за толщину покрытия, скорость осаждения определялась как  $v_2 = h_2/t$ , где  $t$  – время осаждения. Для профиля (рис. 12)  $h_2 \sim 32$  мкм, область  $h_3 - h_1 \sim 23$  мкм, скорость  $v_2 \sim 16$  мкм/ч.

При понижении температуры осаждения до 940 – 1023 К в покрытиях формировалась смесь фаз  $\beta$ - и  $\alpha$ -Ta, а при температурах 923 – 940 К осаждались покрытия  $\beta$ -Ta со скоростью  $v_2 \sim 7$  мкм/ч.

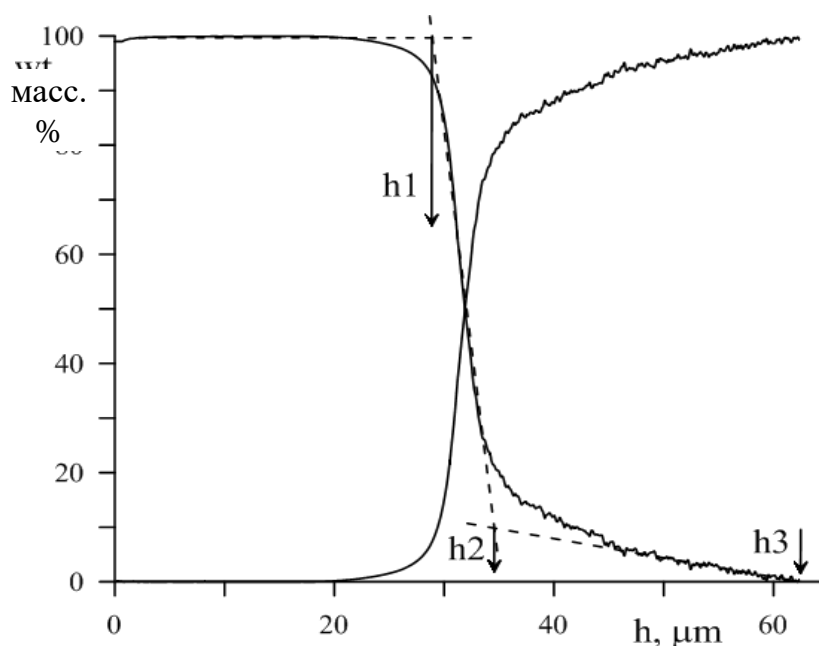


Рис. 12 – Схема анализа концентрационного профиля покрытия тантала, полученного при 1073 К в течение 2 часов на медной подложке.

Поверхность покрытий состояла из кристаллитов длиной до 1 мкм и диаметром 0,5 мкм, ориентированных почти перпендикулярно поверхности. Размеры кристаллитов значительно меньше толщины покрытия, что указывает на повторное зародышеобразование на поверхности покрытий.

При использовании смеси  $TaCl_5 - Cd$  осаждение вели выше 1023 К для предотвращения осаждения хлоридов. Покрытия состояли из  $\alpha$ -Ta и осаждались со скоростью  $v_2 \sim 4$  мкм/ч, что в четыре раза медленнее, чем при использовании смеси  $TaBr_5 - Cd$ . Кроме того, соединения хлора разрушали материалы в реакторе быстрее, чем соединения брома. Медные трубки индуктора с толщиной стенки 1 мм в парах  $TaCl_5$  в реакторе подвергались сквозной коррозии и разрушались в течение 50 часов (в бромиде не разрушались до 400 часов).

**Температурные диапазоны формирования различных фаз тантала** при осаждении покрытий на разных подложках представлены на рисунке 13.

**Покрытия  $\beta$ -Ta** получены на всех подложках, кроме углеродных. На стали 3 и меди  $\beta$ -Ta осаждался при температурах не выше 950 К. На W и стали 12X18H10T при индукционном нагреве, а также на Mo при резистивном нагреве,  $\beta$ -Ta осаждался не выше 973 К. При резистивном нагреве W, стали 12X18H10T и сплава ЖС6У-ВИ покрытия  $\beta$ -Ta осаждались до 1000 К. В интервале 950 – 1023 К на всех подложках, кроме углеродных, в первые 1,5 – 2 часа формировался  $\beta$ -Ta, а затем начиналось соосаждение  $\alpha$ -Ta. Наиболее толстые слои чистого  $\beta$ -Ta (25-35 мкм) получены на W, стали 3 и 12X18H10T.

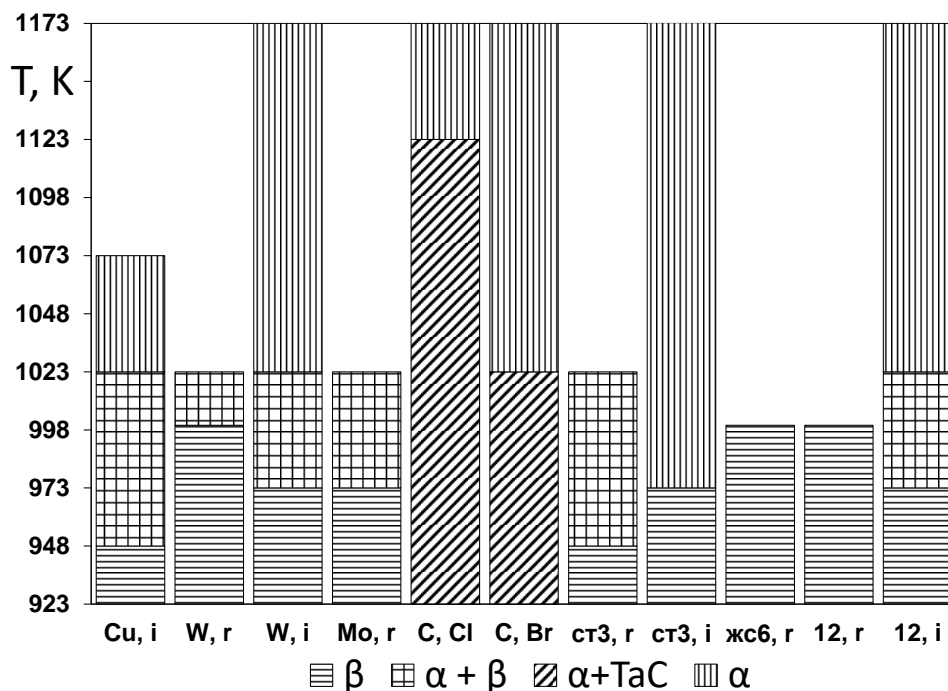


Рис. 13 – Температурные диапазоны формирования  $\beta$ -Ta,  $\alpha$ -Ta, смеси фаз  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ta и  $\alpha$ -Ta с примесью карбидов Ta при осаждении тантала на подложках, указанных на оси абсцисс. Тут: ст3 – сталь 3, жс6 - ЖС6У-ВИ, 12 – 12X18Н10Т, i – индукционный нагрев, r – резистивный нагрев, Cl – с  $\text{TaCl}_5$ , Br – с  $\text{TaBr}_5$ .

**Средняя скорость осаждения  $\beta$ -Ta** на Cu, W, Mo, стали 3 и 12X18Н10Т при резистивном нагреве образцов в первые 1,5 – 2 часа составляла 7 – 14 мкм/ч. Скорость возрастала при повышении температуры и уменьшалась до 4 – 6 мкм/ч при увеличении длительности осаждения, из-за укрупнения кристаллитов и снижения числа активных центров зародышеобразования. На молибденовых подложках наблюдался инкубационный период (~0,5 часа) со скоростью ~ 1 мкм/ч, что связано с малым числом центров зародышеобразования. На сплаве ЖС6У-ВИ и стали 12X18Н10Т при индукционном нагреве скорость осаждения  $\beta$ -Ta в первые 1,5 – 2 часа также была невысока ~4 мкм/ч.

**Покрyтия  $\alpha$ -Ta** получены на всех подложках при температурах выше 1023 К. На стали 3 чистый  $\alpha$ -Ta осаждался при индукционном нагреве до ~ 950 К и выше. На графите и ТРГ при всех температурах осаждался только  $\alpha$ -Ta, но ниже 1023 К покрытия содержали примеси карбидов тантала.  $\alpha$ -Ta без примеси  $\beta$ -Ta осаждался на всех подложках при введении в реакционную смесь углеродсодержащих примесей. Покрyтия  $\beta$ -Ta превращались в  $\alpha$ -Ta в процессе отжига при температуре 1273 К в течение 0,5 часа (рис. 14).

**Средняя скорость осаждения  $\alpha$ -Ta** максимальна на Cu (16 мкм/ч) и при 1023 К за 2 часа толщина достигала 32 мкм. На W скорость осаждения вдвое ниже (6,5 мкм/ч при 1023 К), на углеродсодержащих подложках скорость составляла от 3 мкм/ч (1113 К) до 7 мкм/ч (1173 К). Невысокие скорости осаждения зафиксированы на стали 3 (2 мкм/ч при 973 К и 5 мкм/ч при 1173 К) и на стали 12X18Н10Т (4 мкм/ч при 973 К и 6 мкм/ч при 1073 К). При замене  $\text{TaBr}_5$  на  $\text{TaCl}_5$  для осаждения чистого  $\alpha$ -Ta требовались более высокие

температуры, а скорость осаждения снижалась (например, на меди в четыре раза – до 4 мкм/ч).

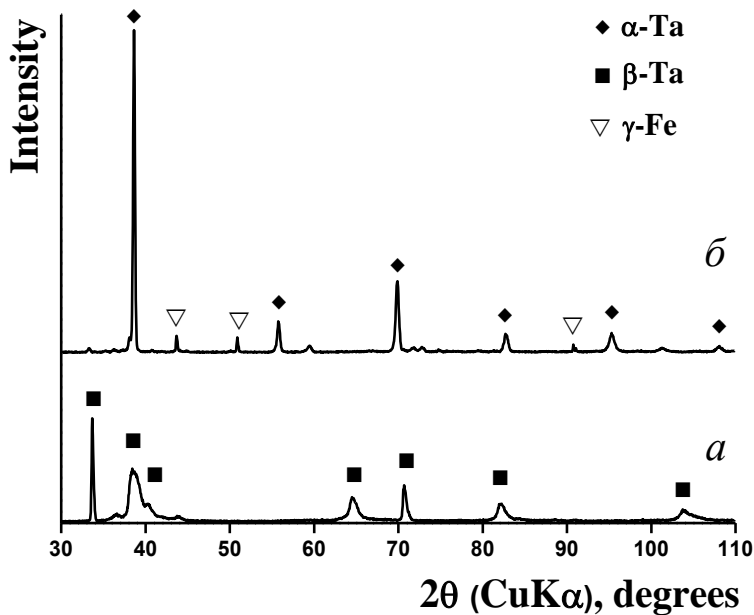


Рис. 14 – Рентгеновские спектры покрытия тантала на стали 12Х18Н10Т:  
*a)* получено при 950 К, за 4 часа;  
*б)* после отжига при 1273 К, в течении 0,5 часа.

Система  $\text{TaCl}_5 - \text{H}_2$  часто используется для получения танталовых покрытий на стали (Tantaline, <https://tantaline.com>) при пониженном давлении и температуре  $\sim 1073$  К. Однако при повышении температуры углерод из углеродистых сталей диффундирует в покрытие, вызывая образование пустот и пористость, ухудшая адгезию. При этом в покрытии  $\alpha$ -Ta даже при температуре осаждения 1123 К содержатся вкрапления  $\beta$ -Ta, и для полного превращения  $\beta$ -Ta в  $\alpha$ -Ta требуется отжиг до 1223 К в течение 1 часа. Применение смеси  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$  позволяет снизить температуру осаждения  $\alpha$ -Ta на стали до 1023 К, избежать диффузии углерода и исключить примеси  $\beta$ -Ta в покрытии.

**Морфология покрытий.** На начальной стадии осаждения покрытий, а также при вторичной кристаллизации, фазы  $\beta$ -Ta и  $\alpha$ -Ta формируются в виде мелкокристаллических структур (рис. 15). С увеличением продолжительности осаждения происходит уплотнение и срастание кристаллитов, за которым следует конкурентный рост кристаллов, преимущественно ориентированных по нормали к поверхности; за 2 часа осаждения размер растущих кристаллов достигает 3 мкм в поперечнике (на поверхности). Покрытия разного фазового состава характеризуются различной морфологией кристаллитов. В покрытиях из  $\beta$ -Ta кристаллиты имели округлую форму (рис. 16), в покрытиях из смеси  $\beta$ - и  $\alpha$ -Ta кристаллиты имели ориентированные по нормали к поверхности ребра (рис. 17), а покрытия из  $\alpha$ -Ta формировались в виде пирамидальных граненых кристаллитов (рис. 18).

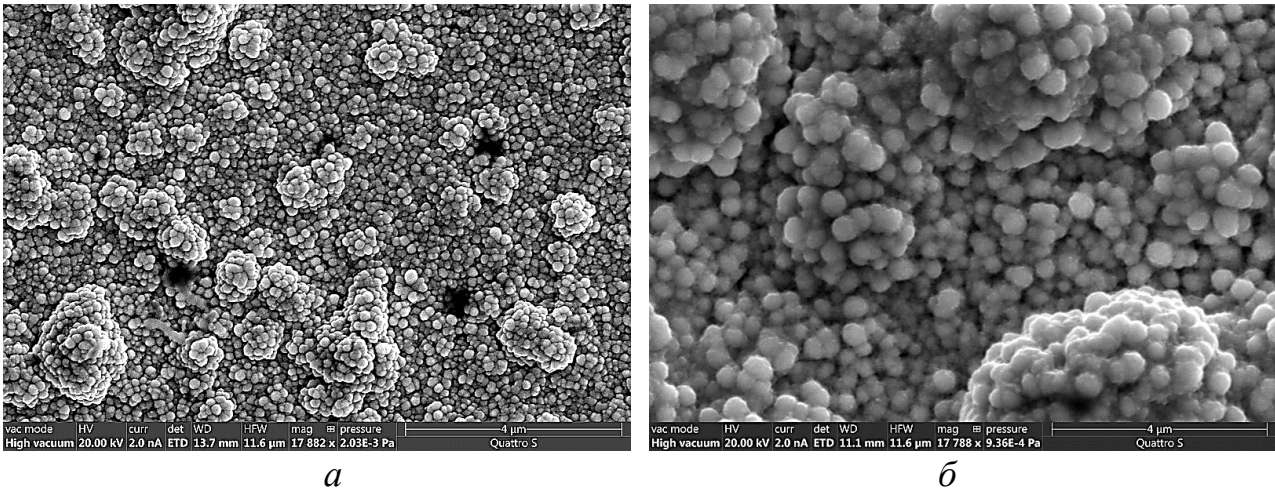


Рис. 15 – Покрyтия: а)  $\beta$ -Та на сплаве ЖС6У-ВИ – резистивный нагрев до 945 К, 2 часа; б)  $\alpha$ -Та на стали 12Х18Н10Т – индукционный нагрев до 1023 К, 2 часа.

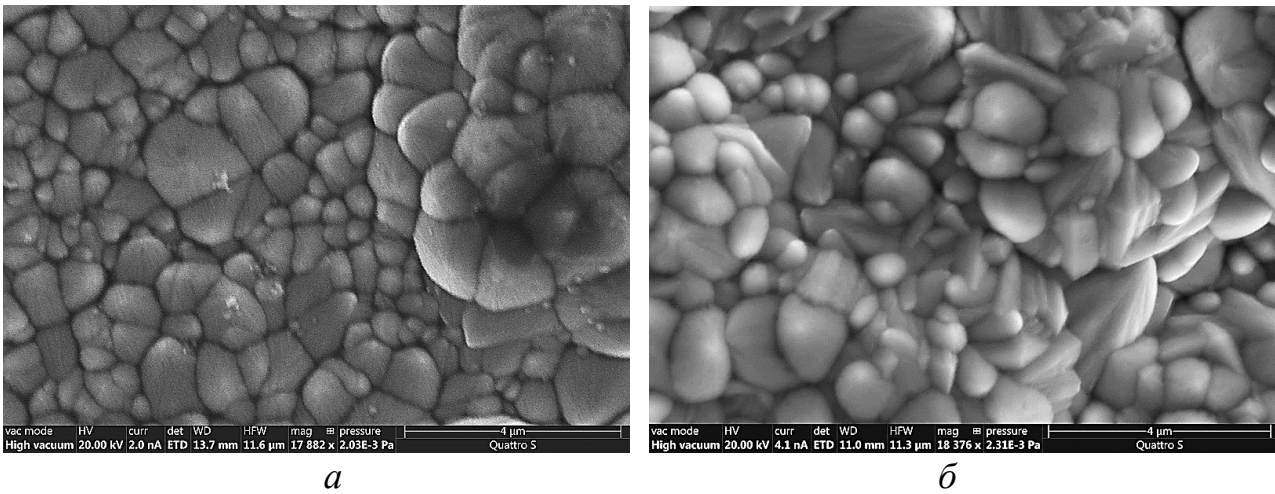


Рис. 16 – Покрyтия  $\beta$ -Та: а) на вольфраме, получены при 945 К за 4 часа; б) на молибдене, получены при 945 К за 2 часа.

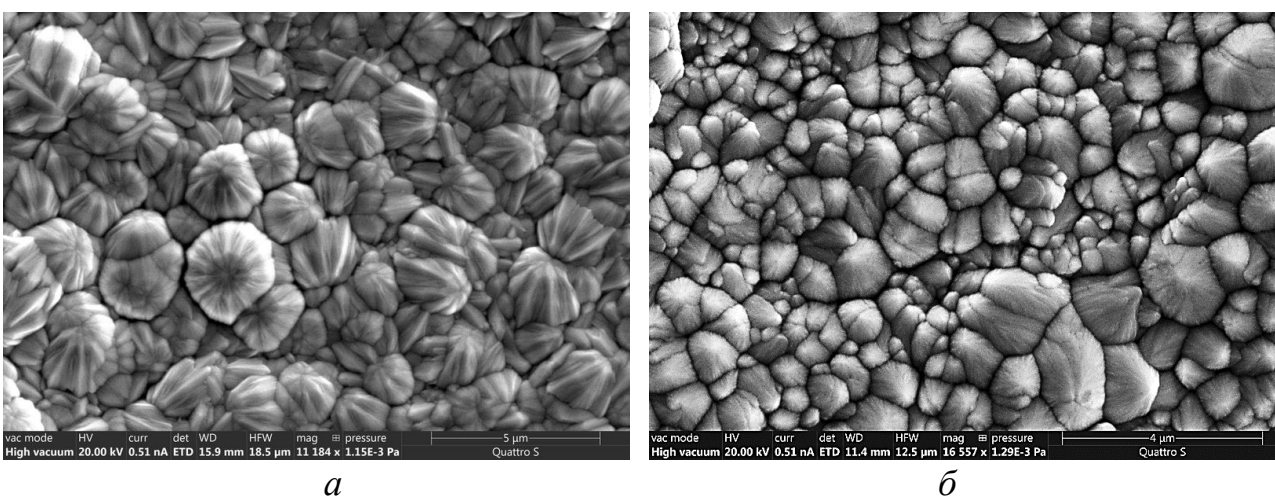
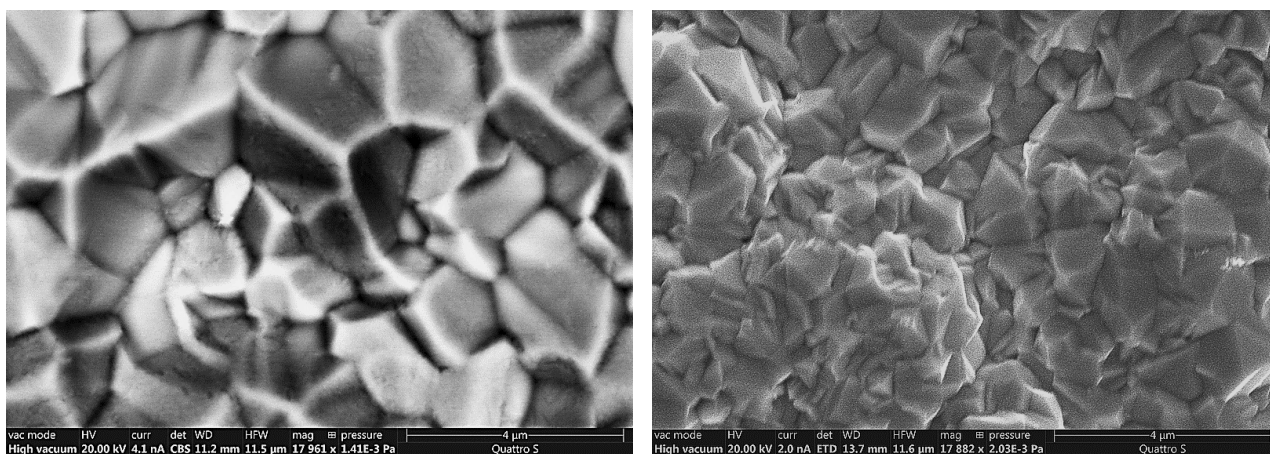


Рис. 17 – Покрyтия  $\beta+\alpha$ -Та: а) на W, индукционный нагрев до 1000 К за 2 часа; б) на стали 3, резистивный нагрев до 950 К за 4 часа.



а

б

Рис. 18 – Покрyтия  $\alpha$ -Ta: а) на графите, получены при 1073 К за 2 часа; б) на стали 12X18H10T, получены при 1073 К за 2 часа.

**Механизм осаждения тантала** из смеси  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$ , скорее всего, подобен механизму для смеси  $\text{TaCl}_5 - \text{H}_2$  [Mugabi, J. A. et al. Kinetic Study of the Chemical Vapor Deposition of Tantalum in Long Narrow Channels // Adv. Mater. Interfaces. 2016. V. 3. № 14. 1500795], согласно которому  $\text{TaCl}_5$  восстанавливается до хлоридов  $\text{TaCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_3$ ,  $\text{TaCl}_2$ , а основной реакцией осаждения является восстановление  $\text{TaCl}_3$  на поверхности.  $\text{TaCl}_5$  в осаждении не участвует, а  $\text{TaCl}_2$  ингибирует процесс, осаждаясь в виде порошка. Снизить содержание  $\text{TaCl}_2$  позволяет уменьшение избытка водорода в реакционной смеси. Аналогичный механизм осаждения из смеси  $\text{TaBr}_5 - \text{Cd}$  заключается в разложении  $\text{TaBr}_5$  в газовой фазе с образованием  $\text{TaBr}_3$ , который восстанавливается кадмием на поверхности подложки с образованием танталового покрытия. Это объясняет различие скоростей осаждения покрытия при разных типах нагрева. При резистивном нагреве прогревается значительная область вокруг образца, что способствует восстановлению в этой области паров  $\text{TaBr}_5$  до активного  $\text{TaBr}_3$ , тогда как при индукционном нагреве прогревается лишь приповерхностная зона.

**Диффузионные слои** формировались на всех исследованных подложках, повышая адгезию покрытий и устойчивостью к термоудару. Эффективный коэффициент диффузии Ta в подложки составлял  $\sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  при резистивном нагреве (973–1073 К). Он уменьшался при индукционном нагреве и при понижении температуры. Толщина диффузионной зоны достигала 28 мкм для Ta–W и 40 мкм для Ta–сталь. Интерметаллиды (типа  $\text{Fe}_2\text{Ta}$ ) в диффузионных слоях отсутствовали из-за низкой скорости твердофазного взаимодействия. Они появлялись в покрытии только при наличии в парах реагентов примеси бромидов железа. На углеродных подложках образование примесей TaC и  $\text{Ta}_2\text{C}$  вблизи границы Ta–C (область  $\sim 14$  мкм) было небольшим, вероятно, из-за невысокой скорости твердофазного взаимодействия Ta – C. Для покрытий на стали 12X18H10T, наблюдалось уширение рентгеновских линий, что, вероятно, связано с наличием мелкокристаллической или аморфоподобной фазы.

**Таким образом,** покрытия  $\alpha$ -Ta,  $\beta$ -Ta и их смеси получены из смеси « $\text{TaBr}_5$

– Cd» в интервале 923–1173 К на подложках Cu, W, Mo, графит, стали, сплав ЖС6У-ВИ в соответствии с термодинамическими прогнозами. Использование смеси «TaBr<sub>5</sub> – Cd» вместо «TaCl<sub>5</sub> – H<sub>2</sub>» позволило снизить температуру осаждения α-Ta, повысить скорость и уменьшить коррозионный износ оборудования. Установлены температурные границы формирования фаз: β-Ta – в диапазоне 950–1000 К, смесь β+α-Ta – в диапазоне 950–1023 К, α-Ta – выше 1023 К. Примеси углерода стабилизируют α-Ta, а превращение β-Ta в α-Ta достигается отжигом при 1273 К в течение 30 мин.

Выявлена корреляция морфологии и фазового состава: для покрытий с β-Ta характерны кристаллиты округлой формы, в двухфазных покрытиях (β+α-Ta) – ребристые структуры с ориентацией по нормали к поверхности, для покрытий α-Ta – пирамидальные граненые кристаллиты. При резистивном нагреве за счет объемной термической активации реагентов скорость осаждения в 2–3 раза выше, чем при индукционном нагреве.

### Осаждение покрытий карбида тантала в установке ЭУ-ЛП

Покрытия карбида тантала осаждали на Mo, сталь 12X18Н10Т, сплав ЖС6У-ВИ, а также на образцы с предварительно нанесенным танталовым покрытием на стали 12X18Н10Т, Mo и W. Осаждение карбида проводили в смеси паров TaBr<sub>5</sub> – CCl<sub>4</sub> – Cd, подаваемых по трем отдельным каналам (рис. 9, а). Режимы осаждения выбирались на основе термодинамического анализа системы TaBr<sub>5</sub> – CCl<sub>4</sub> – Cd, проведенного в главе 3. Температура осаждения задавалась в диапазоне 950 – 1000 К, а остальные параметры приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Условия осаждения карбидов тантала.

Параметр осаждения*	Реагенты		
	TaBr <sub>5</sub>	Cd	CCl <sub>4</sub>
$p_i$ , 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 и 5,  $Ta / Cd / C$  – соотношение элементов в смеси.

Таблица 6 – Содержание элементов в покрытиях на глубинах 5 и 25 нм (в скобках).

Образец/время осаждения (мин)	Ta/C, ат.% 5 нм	Ta/C, ат.% 25 нм	Cr, ат.%	Fe, ат.%	Ni, ат.%	O, ат.%
Mo/30	26/53	43/45	-	-	-	21 (12)
ЖС6/30	18/61	35/45		2 (4)	-	19 (16)
12X18Н10Т/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)

При длительности осаждения 30 минут на молибдене получены однородные покрытия карбида тантала толщиной до 2 мкм, что меньше, чем на других подложках. Поверхность состояла из кристаллитов размером менее 500 нм в поперечнике с небольшим количеством агломератов.

Анализ РФЭС-спектров  $C1s$  и  $Ta4f_{7/2}$  покрытий карбида тантала на глубинах 5 и 25 нм позволил оценить элементный состав (табл. 6). На глубине 25 нм карбид тантала имеет нестехиометрический состав  $TaC_{1-x}$  ( $x \leq 0,17$ ).

Часть углерода находится в С-С связи. Повышенное содержание углерода в поверхностных слоях покрытия, вероятно, связано с разложением паров  $CCl_4$ , подача которых по завершении осаждения прекращалась в последнюю очередь.

На сплаве ЖС6У-ВИ за 30 минут получены покрытия толщиной ~ 3 мкм. На поверхности покрытия наблюдались мелкие кристаллиты, объединённые в агломераты до 1,5 мкм в диаметре (рис. 19, а). Анализ РФЭС – спектров покрытий на сплаве ЖС6У-ВИ выявил повышенное содержание углерода и карбида  $TaC_{1-x}$  ( $x \leq 0,17$ ) на глубине 25 нм, аналогично покрытиям на молибдене (табл. 6).

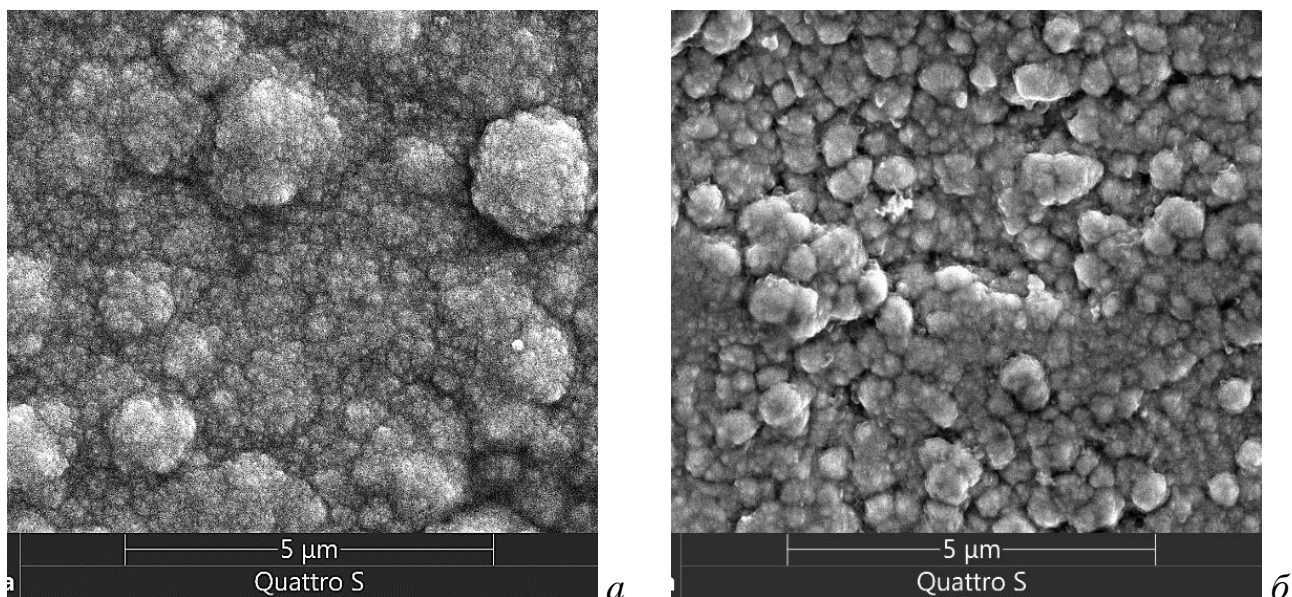


Рис. 19 – Покрытие карбида тантала при осаждении 30 минут:  
а) на сплаве ЖС6У-ВИ; б) на стали 12X18H10Т.

На стали 12X18H10Т за 30 минут получены более тонкие покрытия, чем на сплаве ЖС6У-ВИ. На поверхности наблюдались агломерированные кристаллиты диаметром до 0,5 мкм (рис. 19, б), растущие по нормали к поверхности. Анализ РФЭС-спектров покрытий показал обогащение поверхности углеродом и наличие на глубине 25 нм карбида  $TaC_{1-x}$  ( $x \leq 0,17$ ).

#### Увеличение продолжительности осаждения

На молибдене за один час получены покрытия толщиной не более 4 мкм с мелкокристаллической агломерированной структурой. РФЭС-анализ показал наличие карбида тантала  $TaC_{1-x}$  ( $x \leq 0,17$ ) на глубине 25 нм.

На молибдене за два часа покрытия осаждались в виде V-образных столбчатых кристаллов, растущих перпендикулярно подложке со сферическим закруглением в направлении роста (рис. 20, *а*). Анализ РФЭС спектров подтвердил наличие карбида тантала  $TaC_{1-x}$  ( $x \leq 0,17$ ) на глубине 25 нм (табл. 6). Послойный анализ (рис. 20, *б*) показал общая толщина карбидного слоя  $\sim 9$  мкм. Исходя из соотношения элементов в  $TaC_{1-x}$  среднее  $x \sim 0,58$ , что близко к карбиду  $Ta_2C$ . Это значение выше, чем получено при анализе РФЭС (табл. 6). Между покрытием и подложкой формируется диффузионный слой  $\sim 3$  мкм (Ta и C в матрице Mo). Средняя скорость осаждения покрытия составила  $\sim 4$  мкм/ч.

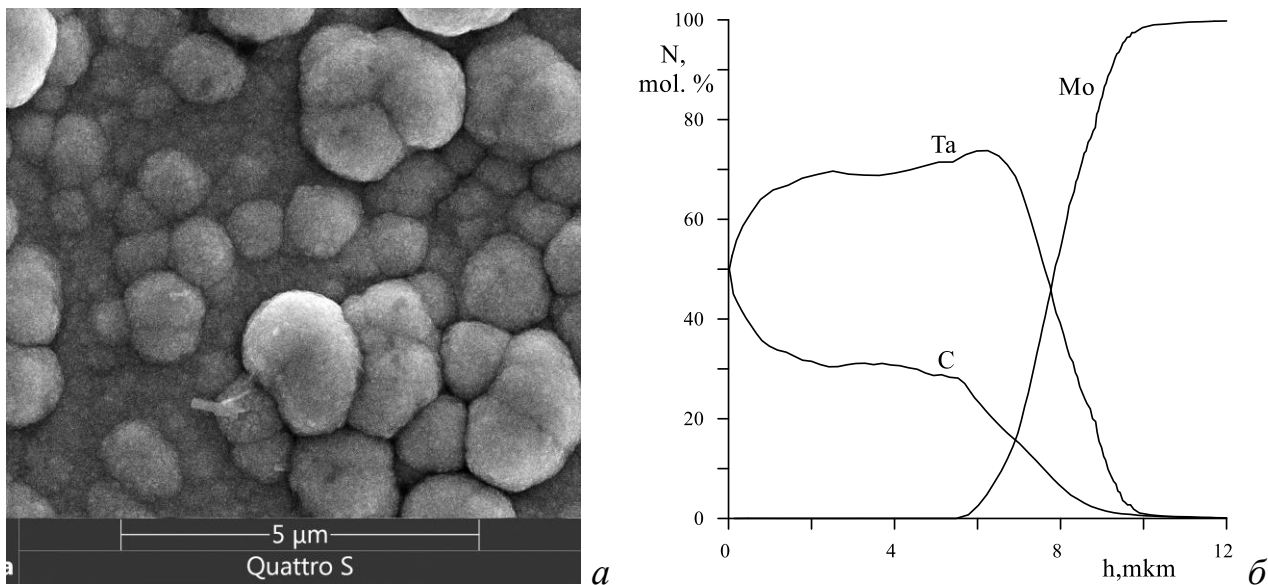


Рис. 20 – *а*) Покрытие  $TaC$  на Mo (2 часа) и *б*) концентрационный профиль.

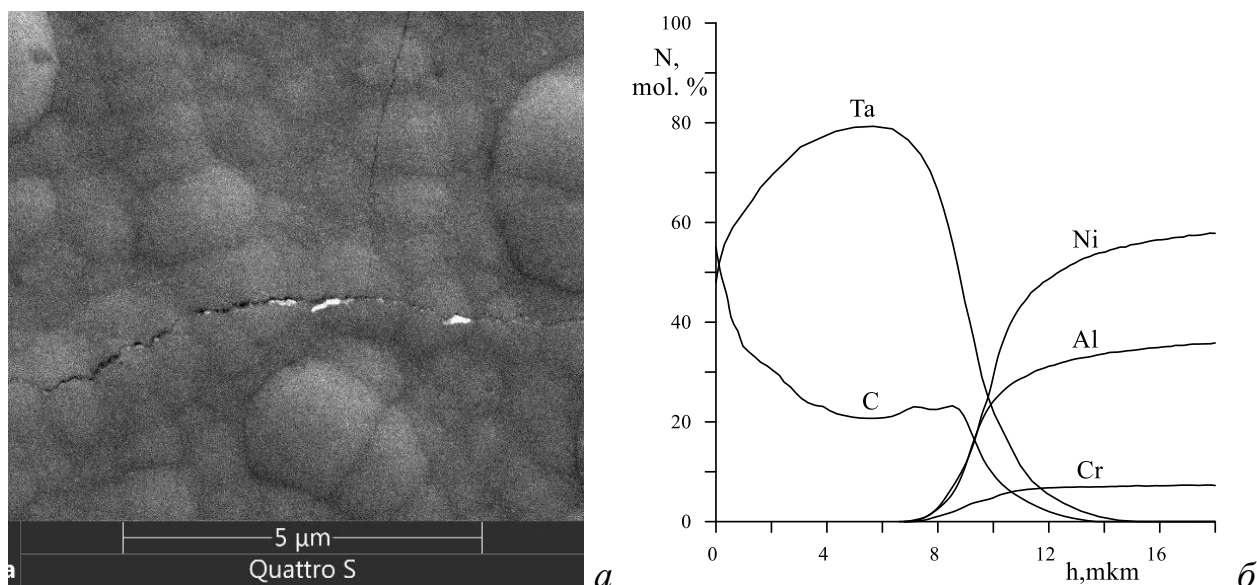


Рис. 21 – *а*) Покрытие карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ (4 часа осаждения), *б*) концентрационный профиль покрытия (2 часа осаждения).

**На сплаве ЖС6У-ВИ за один час** получены покрытия толщиной  $\sim 4$  мкм в виде V-образных столбчатых кристаллов, перпендикулярных подложке со

сферическим закруглением в направлении роста до 1,5 мкм в поперечнике. Анализ РФЭС-спектров покрытий выявил на глубинах 5 нм и 25 нм наличие тех же закономерностей, что и в покрытии на Мо (табл. 6).

При осаждении в течение 3 часов и более наблюдалось отслаивание верхних слоёв без повреждения нижележащих (рис. 21, а). При осаждении в течение 2 часов толщина покрытия достигала  $h_2 \sim 11$  мкм (при средней скорости осаждения  $v_2 \sim 5,5$  мкм/ч), карбидного слоя  $h_1 \sim 8$  мкм, а диффузионной зоны  $h_3-h_1 \sim 5$  мкм (рис. 21, б). Состав покрытия вблизи поверхности близок к стехиометрическому монокарбиду TaC, однако среднее содержание тантала выше стехиометрического, оно увеличивалось вглубь покрытия вплоть до 5 мкм, а затем снижалась.

На стали 12X18H10T за один час получены покрытия толщиной около 5 мкм в виде V-образных столбчатых кристаллов. Наряду с TaC, в составе покрытий присутствовал карбид  $Ta_2C$ , а также фазы  $\gamma$ -Fe и  $\alpha$ -Fe. Отслаивание покрытий начиналось через два часа после начала осаждения (рис. 22, а). Толщина покрытий за 2 часа составляла  $\sim 13$  мкм ( $v_2 \sim 6,5$  мкм/ч), карбидного слоя  $h_1 \sim 8$  мкм, а диффузионной области  $h_3-h_1 \sim 11$  мкм (рис. 22, б). Стехиометрический состав TaC в карбидном слое отсутствовал даже на поверхности.

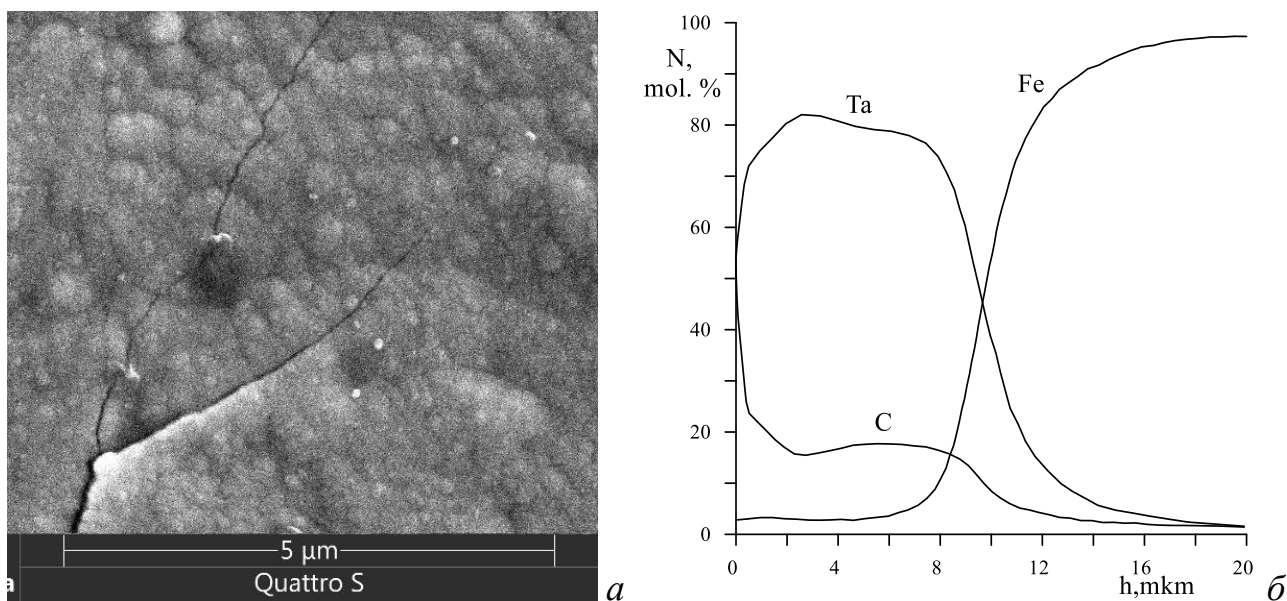


Рис. 22 – а) Покрытие карбида тантала на стали 12X18H10T (2 часа осаждения):  
б) концентрационный профиль покрытия.

Двухслойные покрытия TaC/Ta на подложке из вольфрама осаждались при 973 К. Сначала формировался слой  $\beta$ -Ta (40 минут), затем TaC (1 час). Структура покрытий была аналогична покрытиям на молибдене, но дополнительно в покрытии выявлены Ta и  $Ta_2C$  (рис. 23, а). Концентрационный профиль (рис. 23, б), позволяет выделить слои: TaC ( $\sim 2$  мкм),  $Ta_2C$  ( $\sim 3$  мкм), Ta ( $\sim 4$  мкм) и слой диффузии Ta в W ( $\sim 3$  мкм). Общая толщина слоев  $\sim 9$  мкм, скорость осаждения  $\sim 5,4$  мкм/ч). Как и на других подложках, в поверхностном

слое TaC имелся избыток углерода.

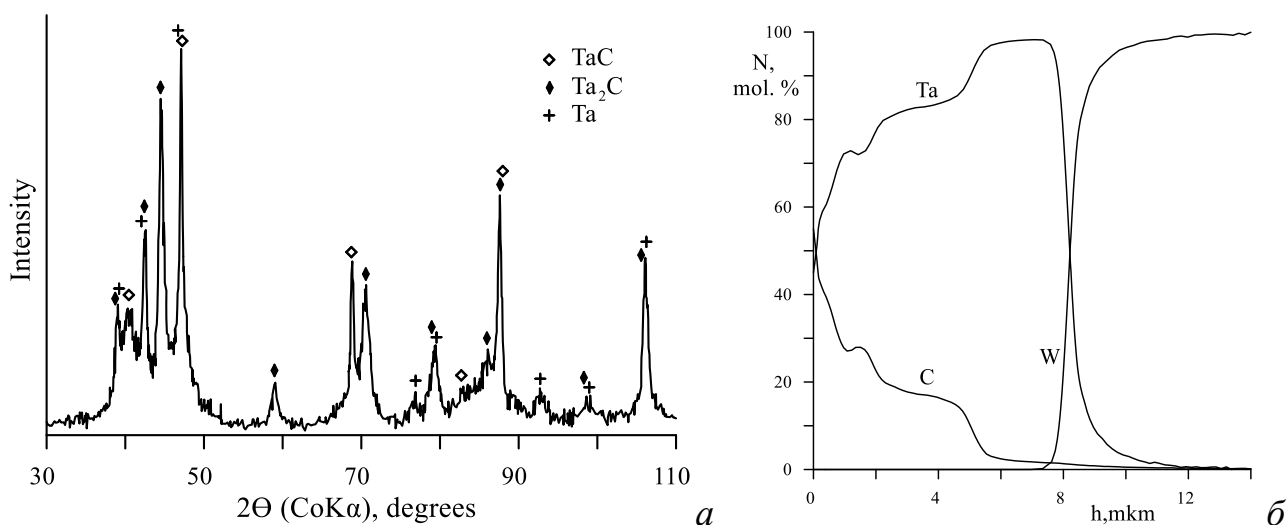


Рис. 23 – Покрытие карбид тантала – тантал на подложке из вольфрама:  
а) рентгеновский спектр, б) концентрационный профиль.

**Разрушение и отслаивание покрытий карбида тантала при осаждении** обусловлены главным образом внутренними напряжениями, возникающими в процессе высокотемпературного химического осаждения и термоциклирования. Для оценки термической стойкости покрытий сравнивали коэффициенты термического расширения (КТР) покрытий и подложек.

Величина КТР составляет: TaC  $\sim 7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Ta<sub>2</sub>C  $- 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Mo  $- 5,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , графит  $- 4 - 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что близко к КТР карбидов тантала. Поэтому толстые слои карбидов тантала на Mo, W и графите не отслаивались. КТР сплава ЖС6У-ВИ ( $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и стали 12Х18Н10Т ( $18,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) значительно выше, что приводит к росту внутренних напряжений с ростом толщины покрытий и к их отслоению: на ЖС6У-ВИ – после четырех часов осаждения, на стали 12Х18Н10Т – после двух. Дополнительный вклад в напряжения вносят изменения размеров при фазовых превращениях  $\alpha\text{Fe}/\gamma\text{Fe}$  в подложках в процессе осаждения покрытий.

При газофазном осаждении коалесценция зародышей обычно вызывает растягивающие напряжения. С увеличением толщины покрытия эти напряжения возрастают, подавляют рост зёрен и стимулируют повторное зародышеобразование, что приводит к формированию вторичной мелкозернистой структуры. Данный эффект наблюдался экспериментально.

**Наличие индукционного периода** роста покрытий определяется, в основном, свойствами подложки. Для подложки Mo имеется индукционный период с пониженной скоростью осаждения из-за малого содержания поверхностных дефектов. На сплаве ЖС6У-ВИ зародышеобразованию способствуют дислокации на границах раздела  $\gamma'/\gamma$ -фаз и выделяющиеся карбидные частицы. На стали 12Х18Н10Т в интервале 673-948 К образуется множество поверхностных дефектов за счет концентрационных неоднородностей, обратного  $\alpha$ - $\gamma$  превращения (с небольшим уменьшением объема), выделения карбидов и

интерметаллидов. Это обеспечивает высокую начальную скорость роста покрытий (без индукционного периода), а также способствует образованию широкой диффузионной области в подложке и диффузии железа в покрытие.

Средняя скорость осаждения карбида тантала за 2 часа при 950 – 1000 К на Мо составила ~ 4,5 мкм/ч, на ЖС6У-ВИ ~ 5,5 мкм/ч, на 12Х18Н10Т ~ 6,5 мкм/ч. Эти значения близки к скоростям осаждения в аналогичных условиях для смеси  $TaCl_5-Ar-C_3H_6$ , часто используемой для получения карбидов.

**Состав монокарбида тантала  $TaC_y$  ( $y = 0,6 \div 1$ )** оценивался по зависимости параметра решетки монокарбида тантала « $a$ » от величины « $y$ »:

$$a(y, 0) = a_0 + a_1y + a_2y^2, \quad (6)$$

где  $a_0 = 4,1630 \text{ \AA}$ ,  $a_1 = 0,4675 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = -0,1750 \text{ \AA}$ .

Рассчитанные по уравнению 6 значения « $y$ » (табл. 7) находятся в диапазоне от 0,72 до 0,86, что согласуется с данными РФЭС (0,83).

Анализ концентрационных профилей показал, что в покрытиях на разных подложках до глубины  $h_2$  соотношение Та/С близко к 2/1, за исключением покрытия на стали, где Та/С ~ 2/0,6. Этот результат не согласуется с данными рентгенофазового анализа и РФЭС, что объясняется некоторым избытком тантала в покрытии в аморфоподобном (мелкокристаллическом) состоянии, не обнаруживаемом рентгеновской дифракцией.

Таблица 7 – Параметры решетки « $a$ » и величина « $y$ » карбида тантала  $TaC_y$ .

Подложка/время осаждения (мин)	$a$ , $\text{\AA}$	Нестехиометрия карбида тантала	Та/С (GDA)
12Х18Н10Т/30	4,408	$TaC_{0,72}$	1/0,33
Мо/30	4,414	$TaC_{0,74}$	1/0,5
Мо/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

**Таким образом,** покрытия карбидов тантала получены из смеси  $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$  при 950 – 1000 К на подложках из стали 12Х18Н10Т, сплава ЖС6У-ВИ, Мо и W. Состав монокарбида в полученных покрытиях –  $TaC_{0,72-0,86}$ . Покрытия имеют столбчатую структуру и область взаимной диффузии с материалом подложки. Средние скорости осаждения покрытий при 950 – 1000 К составили на Мо ~ 4,5 мкм/ч, на сплаве ЖС6У-ВИ ~ 5,5 мкм/ч и на стали 12Х18Н10Т ~ 6,5 мкм/ч.

Отслаивание покрытий (на сплаве ЖС6У-ВИ после 3-х часов, на стали 12Х18Н10Т – более 2-х часов) обусловлено различием КТР покрытия и подложки, концентрационными неоднородностями, фазовыми превращениями в подложке в процессе осаждения, а также растягивающими напряжениями при коалесценции зародышей.

## 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. Достигнуто снижение температуры осаждения 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.

3. Для систем «TaBr<sub>5</sub>–Cd», «MoCl<sub>5</sub>–Cd» и «TaBr<sub>5</sub>–CCl<sub>4</sub>–Cd» выполнен анализ лимитирующих стадий CVD-процессов. Установлено, что диффузионный контроль в системах «TaBr<sub>5</sub>–Cd» и «MoCl<sub>5</sub>–Cd» достигается выше 900–1000 К, а в системе «TaBr<sub>5</sub>–CCl<sub>4</sub>–Cd» — выше 1100 К. Показано, что для систем «Ta–сталь» при температурах ниже 1000 К низкая скорость твердофазной диффузии подавляет образование термодинамически ожидаемых фаз Fe<sub>2</sub>Ta.

4. Установлены особенности структуры и температурные интервалы формирования фаз при осаждении тантала: для β-Ta, α-Ta и TaC характерна V-образная столбчатая структура; β-Ta формируется преимущественно при ≤973 К, α-Ta — при ≥1023 К. Получены слои β-Ta толщиной до 35 мкм. Осаждение монокарбида тантала TaC<sub>0,72-0,86</sub> 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 и, как следствие, ростом концентрации TaBr<sub>3</sub> и других активных продуктов частичного восстановления TaBr<sub>5</sub> 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 TaBr<sub>5</sub> 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 исключают водородное охрупчивание и снижают коррозионную активность реагентов. Для обеспечения безопасности при работе с высоко токсичным Cd и его соединениями 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, методы дозирования реагентов и принципы аппаратного оформления. Созданные методики и оборудование открывают возможность промышленного применения метода для нанесения покрытий Mo, Ta, их карбидов и других соединений на изделия сложной формы.

#### Основные публикации автора по теме работы

1. Goncharov, O. Yu. Chemical vapour deposition of  $\alpha$ -Ta and  $\beta$ -Ta by reduction of tantalum bromide and chloride with cadmium / **O.Yu. Goncharov**, S.Yu. Treschev, R.R. Faizullin // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2025. – V. 132. – 107284.
2. Гончаров, О. Ю. Модульное оборудование для установок химического газофазного осаждения тугоплавких покрытий / **О.Ю. Гончаров**, Р. Р. Файзуллин // *ВАНТ. Сер.: Материаловедение и новые материалы* – 2025. – №1 (127) – С. 66-76.
3. Krenicky, T. Chemical Vapor Deposition of Tantalum Carbide in the TaBr<sub>5</sub>-CCl<sub>4</sub>-Cd System / T. Krenicky, **O. Y. Goncharov**, J. Kuchar et al. // *Coatings.* – 2024. – V. 14. – № 5. – Num. 547.
4. 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. физ. и мезоскопия.* – 2024. – Т. 26. – № 3. – С. 306-316.
5. Sapegina, I. V. Analysis of layer composition formed on stainless steel substrates upon chemical vapor deposition of tantalum / I. V. Sapegina, **O. Y. Goncharov**, V. I. Ladyanov // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* – 2021. – V. 12. – № 3. – С. 731-734.
6. Goncharov, O. Y. Formation of surface layers on Fe<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>15</sub> alloy upon heating in an inert atmosphere with air impurities / **O. Y. Goncharov**, A. L. Beltyukov, V. I. Ladyanov // *Rus. J. Phys. Chem. A.* – 2019. – V. 93. – № 2. – P. 343-348.
7. Sapegina, I. V. Influence of deposition conditions on the composition of tantalum coatings / I. V. Sapegina, **O. Y. Goncharov**, V. I. Lad'yanov, L. H. Baldaev // *Lett. Mater.* – 2019. – V. 9. – №. 1. – P. 22-26.

8. **Goncharov, O. Y.** Tantalum chemical vapour deposition on steel and tungsten substrates in the TaBr<sub>5</sub>-Cd-He system / **O. Y. Goncharov**, I. V. Sapegina, R. R. Faizullin, L. K. Baldaev // Surf. Coat. Technol. – 2019. – V. 377. – 124893.
9. Сапегина, И. В. Кинетика осаждения и структура танталовых покрытий на аустенитной нержавеющей стали / И. В. Сапегина, С. Ю. Трещев, **О. Ю. Гончаров**, В. И. Ладьянов // Хим. физ. и мезоскопия. – 2018. – Т. 20. – № 4. – С. 563-568.
10. **Goncharov, O. Y.** Correlation model to estimate the thermodynamic properties / **O. Y. Goncharov** // J. Theor. Comp. Chem. – 2017. – V. 16. – № 6. – 1750050.
11. **Goncharov, O. Y.** Tantalum chemical vapor deposition on substrates from various materials / **O. Y. Goncharov**, S. Y. Treshchev, V. I. Lad'yanov, et al. // Inorg. Mater. – 2017. – V. 53. – № 10. – P. 1064-1068.
12. Бельтюков, А. Л. Особенности политерм вязкости расплавов Fe–В / А. Л. Бельтюков, **О. Ю. Гончаров**, В. И. Ладьянов // Ж. физ. хим. – 2017. – V. 91. – № 10. – С. 1706-1711.
13. **Гончаров, О. Ю.** Химическое газофазное осаждение карбида тантала / **О. Ю. Гончаров**, И. В. Сапегина, Б. Е. Пушкарев, и др. // Инженерная физика. – 2017. – № 1. – С. 3-10.
14. **Гончаров, О. Ю.** Анализ взаимодействия реагентов и материалов подложек при нанесении танталовых покрытий / **О. Ю. Гончаров**, Р. Р. Файзуллин, В. Н. Гуськов, Л. Х. Балдаев // Неорг. матер. – 2016. – Т. 52. – № 3. – С. 315-319.
15. **Гончаров, О. Ю.** Оборудование для химического безводородного газофазного осаждения бескислородных тугоплавких материалов / **О. Ю. Гончаров**, Р. Р. Файзуллин, В. Н. Гуськов, Л. Х. Балдаев // Известия АИН им. А.М. Прохорова. – 2015. – № 4. – С. 3-9.
16. **Goncharov, O. Y.** Thermodynamic analysis of Ta chemical vapor deposition via the reduction of tantalum halides with cadmium and zinc / **O. Y. Goncharov**, R. R. Faizullin, V. N. Guskov, L. K. Baldaev // Inorg. Mater. – 2015. – V. 51. – № 6. – P. 593-597.
17. **Гончаров, О. Ю.** Влияние температуры и примесей в газовой фазе на состав поверхностных слоев сплавов системы Со–В / **О. Ю. Гончаров**, Н. В. Олянина, А. Л. Бельтюков, В. И. Ладьянов // Ж. физ. хим. – 2015. – Т. 89. – № 5. – С. 842-848.
18. **Гончаров, О. Ю.** Комплексный подход к исследованию состава и структуры многокомпонентных систем / **О. Ю. Гончаров**, О. М. Кануникова // Завод. лаб. – 2012. – Т. 78. – № 9. – С. 36-41.
19. Олянина, Н. В. Влияние поверхностной пленки на результаты измерения вязкости расплава Со83В17 методом крутильных колебаний / Н. В. Олянина, А. Л. Бельтюков, **О. Ю. Гончаров**, В. И. Ладьянов // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 83-90.
20. **Гончаров, О. Ю.** Оценка состава окалина на железо-молибденовых сплавах / **О. Ю. Гончаров**, Ф. З. Гильмутдинов // Физика и хим. обраб. матер. – 2010. – № 3. – С. 74-78.

21. Канунникова, О. М. Рентгеноэлектронный анализ строения свинцово-силикатных стекол / О. М. Канунникова, **О. Ю. Гончаров** // Ж. прикл. спектроск. – 2009. – Т. 76. – № 2. – С. 209-218.
22. **Гончаров, О. Ю.** Оценка содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол / **О. Ю. Гончаров**, О. М. Канунникова // Ж. физ. хим. – 2009. – Т. 83. – № 12. – С. 2205-2210.
23. **Гончаров, О. Ю.** Текстуры покрытий молибдена, тантала и борида гафния, полученных химическим газофазным осаждением / **О. Ю. Гончаров**, И. А. Ильин, Д. Б. Титоров, Д. В. Титорова // Персп. материалы. – 2008. – № 4. – С. 69-73.
24. **Гончаров, О. Ю.** Исследование текстуры покрытий Mo на Cu, Ta на Mo, Re на Cu, HfV<sub>2</sub> на C, полученных химическим газофазным осаждением / **О. Ю. Гончаров**, И. А. Ильин, Д. Б. Титоров, Д. В. Титорова // Материаловедение. – 2008. – № 1. – С. 20-24.
25. **Гончаров, О. Ю.** Высокотемпературное окисление сплавов Fe-Cr на воздухе / **О. Ю. Гончаров**, О. М. Канунникова // Неорг. матер. – 2007. – Т. 43. – № 5. – С. 588-592.
26. Ильин, И. А. Применение термодинамического анализа для оценки содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол / И. А. Ильин, **О. Ю. Гончаров**, О. М. Канунникова // Хим. физ. и мезоскопия. – 2006. – Т.8. – № 4. – С. 398-411.
27. **Гончаров, О. Ю.** Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления сплавов системы FeCr на воздухе / **О. Ю. Гончаров** // Неорг. матер. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1476-1482.
28. **Гончаров, О. Ю.** Состав поверхностных слоев, образующихся при получении аморфного сплава Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>V<sub>15</sub> / **Гончаров О.Ю.**, Канунникова О.М., Шаков А.А., Ломаева С.Ф. // ФММ. – 2001. – Т. 91. – № 6. – С. 64-71.
29. **Гончаров, О. Ю.** Термодинамика газофазного осаждения карбидов в системе TaBr<sub>5</sub>-CCl<sub>4</sub>-Cd / **О. Ю. Гончаров** // Неорг. матер. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 237-243.
30. **Гончаров, О. Ю.** Химическое газофазное осаждение пленок Mo, Re, Ta / **О. Ю. Гончаров**, Р. Р. Файзуллин, М. Г. Шадрин, М. Ф. Канунников // Неорг. матер. – 1999. – Т.35. – № 10. – С. 1161-1164.
31. **Гончаров, О. Ю.** Газофазное восстановление кадмием и цинком хлоридов молибдена и тантала / **О. Ю. Гончаров**, Р. Р. Файзуллин, М. Г. Шадрин // Неорг. матер. – 1999. – Т.35. – № 9. – С. 1057-1060.

### Патенты

1. **Гончаров О. Ю.**, Файзуллин Р. Р., Балдаев Л. Х., Гуськов В. Н. Сатуратор для дозирования. Патент РФ № 158289, заявка 2015119195/28, приоритет 22.05.2015.
2. **Гончаров О. Ю.**, Файзуллин Р. Р., Балдаев Л. Х., Гуськов В. Н. Устройство кассетной подачи образцов. Патент РФ № 173040, заявка 2016128979, приоритет 15.07.2016.

3. **Гончаров О. Ю.**, Файзуллин Р. Р., Балдаев Л. Х., Гуськов В. Н. Дозатор-смеситель. Патент РФ № 2640369, заявка 2016150533, приоритет 22.12.2016.
4. **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.
5. 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