

Гончаров О.Ю., к.х.н., ученый секретарь – Физико-технический институт УрО РАН Ижевск, Российская Федерация, e-mail: olaf@nm.ru
Сапегина И.В., к.т.н., научный сотрудник – Физико-технический институт УрО РАН Ижевск, Российская Федерация
e-mail: sainvk@bk.ru
Пушкарев Б.Е., к.т.н., старший научный сотрудник – Физико-технический институт УрО РАН Ижевск, Российская Федерация
e-mail: pbazhen@yandex.ru
Файзуллин Р.Р., к.т.н., старший научный сотрудник – НПО «Защитные покрытия» Москва, Российская Федерация
e-mail: las@ftiudm.ru
Ладьянов В.И., д.ф.-м.н., зав. отделом – Физико-технический институт УрО РАН Ижевск, Российская Федерация, e-mail: las@ftiudm.ru
В.Н. Гуськов, д.х.н., действительный член академии инженерных наук – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) Москва, Российская Федерация, e-mail: guskov@igic.ras.ru
Л.Х. Балдаев, д.х.н. – ООО «Технологические системы защитных покрытий», Москва, Российская Федерация, e-mail: info@tspc.ru

ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАРБИДА ТАНТАЛА

С помощью новой методики газофазного безводородного низкотемпературного химического осаждения в системе «TaBr₅ – CCl₄ – Cd» получены покрытия карбида тантала и проведены их исследования.

Ключевые слова: ХГО, карбид тантала.

Goncharov O.Yu., Cand. of Chem. Sciences, Academic Secretary, Physical-Technical Institute of Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russian Federation, E-mail: olaf@nm.ru
Sapegina I.V., Cand. of Tech. Sciences, Researcher – Physical-Technical Institute of Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: sainvk@bk.ru
Pushkarev B. E., Cand. of Tech. Sciences, Senior Researcher – Physical-Technical Institute of Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: pbazhen@yandex.ru
Fajzulin R. R., Cand. of Tech. Sciences – NPO «Protective coating, Moscow, Russian Federation
e-mail: las@ftiudm.ru
Ladyanov V. I., Doctor of Phys.-Math. Sciences, Head of Department - Physical-Technical Institute of Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: las@ftiudm.ru
Guskov V. N, Doctor of Phys.-Math. Sciences – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: guskov@igic.ras.ru
Baldaev L. H., Doctor of Phys.-Math. Sciences – Technological systems for protective coatings, Moscow, Russian Federation, e-mail: info@tspc.ru

The tantalum carbide coatings obtained using the new method of gas-phase hydrogen-free low-temperature chemical vapor deposition in the system «TaBr₅ - CCl₄ - Cd» and carried out their research.

Keywords: CVD, tantalum carbide

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию ряда физико-химических свойств (высокая температура плавления 3983°C , устойчивость к радиации, стойкость к коррозии и химическому воздействию [1]), монокристалл тантала – TaC нашел применение в высокотемпературной технике. Детали из тантало-вольфрамового сплава, если на них нанесен слой карбида тантала, приобретают высокую жаропрочность [2]. Другое достоинство монокристалла тантала - его твердость, близкая к твердости алмаза, - привело к использованию этого материала для покрытий инструмента для скоростного резания металла [3]. Высокая устойчивость к диффузии металлов и низкая электропроводность монокристалла тантала позволяют, также, считать его перспективным материалом для создания диффузионных барьерных слоев [4].

В промышленности TaC получают карботермическим восстановлением Ta_2O_5 при достаточно высоких температурах - более 1600°C . При синтезе монокристалла тантала возможно образование карбида дитантала Ta_2C , температура плавления которого $3330\text{--}3400^{\circ}\text{C}$, что почти на 600°C ниже, чем у TaC [5].

Покрытия карбидов тантала могут быть получены с помощью разных вариантов газофазного осаждения на нагретой поверхности: 1) науглероживание твердого металла или металлического покрытия в среде, содержащей углеводород (C_6H_6 и C_{10}H_8 и др.) при температурах $2000 \div 2800 \text{ K}$ [6], 2) разложение летучего галогенида металла на поверхности углерода или графита [7] при температурах более $T > 2200 \text{ K}$, 3) осаждение карбида из газовой смеси, состоящей из летучего галогенида металла, H_2 и какого-нибудь углеводорода (либо CO или CCl_4) [8] при $T = 1720 \div 1770 \text{ K}$.

В соответствии с расчетами [9] возможно осаждение карбида из газовой смеси « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ », при $T = 840 \div 1100 \text{ K}$. Этот метод, вероятно, наиболее целесообразен, так как при осаждении исключается негативное влияние водорода, а сам процесс проводится при сравнительно низких температурах.

В настоящей работе проведено исследование покрытий карбида тантала, полученных на разных типах подложек с помощью новой методики осаждения, основанной на процессе восстановления галогенидов парами металла.

МЕТОДИКА НАНЕСЕНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОКРЫТИЙ.

Нанесение покрытий проводилось на разработанной нами CVD установке [10], позволяющей использовать безводородное осаждение тугоплавких соединений. Покрытия наносились на плоские образцы (подложки) диаметром 12 мм, изготовленные из молибдена, нержавеющей стали (12X18H10T), сплава на основе никеля (ЖС6У-ВИ).

Поверхности образцов шлифовались, а затем полировались до зеркального блеска. Образцы устанавливались в кассетный держатель в реакторе установки и подавались по мере необходимости из трубки держателя.

Концентрации паров реагентов в испарителях (c_i - моль/м³) рассчитывались по уравнению Меделеева-Клапейрона:

$$c_i = p_i / RT, \quad (1)$$

где p_i – парциальное давление пара вещества Па при температуре T , К.

Количество реагента, подаваемого в реакционную камеру (C_i , моль/час) определяли по уравнению:

$$C_i = c_i * G_i, \quad (2)$$

где G_i – расход газа через испаритель (м³/час).

При нанесении карбида тантала варьировались следующие параметры: время осаждения, концентрации реагентов, материал подложек. Условия нанесения покрытий представлены в таблице 1, где C_i – концентрации реагентов в реакционной камере, t – время проведения эксперимента. Для сопоставления результатов, полученных для разных подложек, осаждение проводилось при одинаковой температуре подложек $T_{\text{обр}} = 1000$ К.

Таблица 1. Условия нанесения карбида тантала на подложки

Материал подложки	TaBr ₅	Cd	CCl ₄	t , ч	Ta/Cd/C соотношение
	$C_i * 10^{-3}$, моль/ч	$C_i * 10^{-3}$, моль/ч	$C_i * 10^{-3}$, моль/ч		
Мо	2,5	4,6	3,1	0,5	1/1,85/1,25
12X18H10T	2,5	4,6	3,1	0,5	1/1,85/1,25
ЖС1	2,5	4,6	3,1	0,5	1/1,85/1,25
Мо1	2,5	4,6	2,7	1	1/1,85/1,08
ЖС2	2,5	4,6	2,7	1	1/1,85/1,08
ЖС3	2,5	4,6	2,7	4	1/1,85/1,08

Сплав ЖС6У-ВИ обозначен – ЖС(номер образца).

Для определения кристаллической структуры нанесенного покрытия использовались рентгеновские дифрактометры ДРОН-6 и ДРОН-3. Дифрактограммы снимались в монохроматизированном Cu K α и Co K α излучениях. Применялась фокусировка рентгеновских лучей по Бреггу-Брентано. Съемка проводилась в диапазоне углов 20°-110° с шагом 0,1° и экспозицией 10 секунд.

Исследования состава и химического строения поверхностных слоёв покрытий проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с Mg K α -возбуждением спектра фотоэлектронов (E=1253.6 эВ). Обработку спектральных данных проводили с помощью программы Casa XPS.

Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла $\pm 3\%$. РФЭС - анализ проведён на глубине ~ 5 нм и ~ 25 нм с помощью распыления поверхности ионами аргона со скоростью травления поверхности ~ 1 нм/мин. Анализ химического состояния элементов проводили по РФЭС спектрам основных электронных уровней с использованием справочных данных [11] и эталонных спектров. В качестве эталонного спектра были сняты 4f РФЭС спектры для тантала в металлическом, химически несвязанном состоянии (пластина тантала).

Для исследования микроскопической структуры поверхности покрытия и шлифов с разрешением, превышающим возможности оптической микроскопии использовался растровый электронный микроскоп «Philips SEM 515». Для проведения энергодисперсионного микроанализа на растровый электронный микроскоп установлен детектор характеристического рентгеновского излучения «EDAX[®] AMTEK[®]» с сапфировым детектором активной площади 10 мм^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Время осаждения 30 мин. Покрытие наносилось на молибден, сталь 12X18H10T и сплав ЖС6У-ВИ. По данным рентгеновской дифракции на всех подложках образуются покрытия из монокарбида тантала.

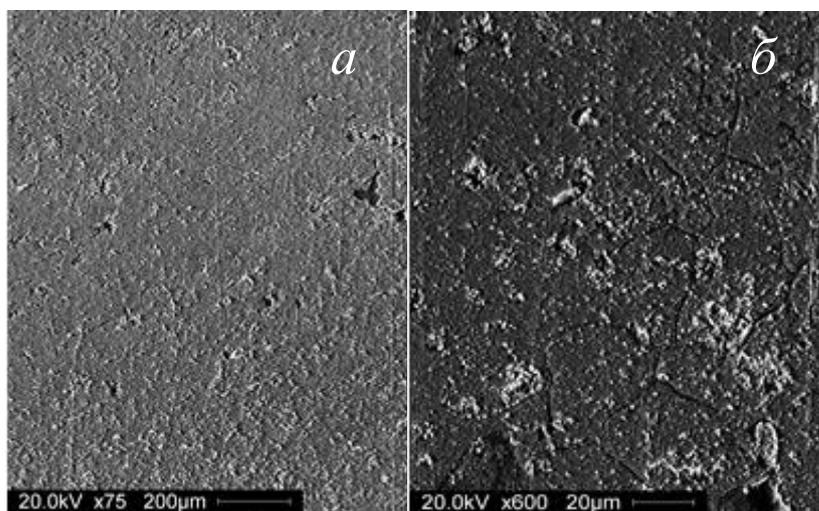


Рис.1 Покрытие карбида тантала на молибдене.

На молибденовой подложке в покрытии карбида тантала наблюдаются небольшие выбоины (рис.1а), а также репликационное повторение зерненной структуры подложки и риски (рис.1б), полученные при подготовке подложки к нанесению покрытия. На дифрактограмме наблюдаются интенсивные пики от подложки, что свидетельствует о небольшой толщине покрытия, и слабые пики Ta_2O_5 , присутствующего в виде примеси. В спектре характеристических излучений элементов с области, отмеченной на рис.1а, наиболее интенсивные линии соответствуют характеристическому излучению тантала и

углерода. В спектре, снимавшихся с выбоин присутствуют только линии молибдена и, едва заметные, линий тантала и кислорода.

Относительная концентрация элементов в покрытии на молибдене по данным РФЭС представлена в таблице 2. На глубине ~5 нм содержание углерода более чем в 2 раза превышает содержание Та. РФЭС спектр C1s, полученный с глубины ~5 нм, состоит из двух пиков, соизмеримых по интенсивности. Первый пик с энергией связи 283 эВ соответствует соединениям углерод-металл в карбидоподобных соединениях, а второй пик с энергией связи 284.8 эВ соответствует углероду в графитоподобных структурах. На глубине 25 нм соотношение тантала и углерода составляет примерно 1/1, основная часть связей Та-С и небольшая часть углерода расходуется на С-С связи. Оценка показывает, что образуется карбид тантала с нестехиометрическим соотношением компонентов – TaC_{1-x} , где $x \leq 0.17$.

Таблица 2. Относительная концентрация элементов на глубине 5 и 25 нм в покрытии ТаС на подложке Мо1.

h, nm	C, at. %	O, at. %	Ta, at. %
5	53	21	26
25	45	12	43

На стали 12Х18Н10Т формируется более равномерное покрытие карбида тантала, чем на молибдене. Тем ни менее покрытие тонкое и на дифрактограмме пики от подложки имеют большую интенсивность, чем пики от покрытия ТаС. На энергодисперсионном спектре в покрытии присутствуют только пики, относящиеся к Та, С и элементам подложки. На РЭМ изображении, как и для покрытия на молибдене, видны бороздки от шлифовки, поры, области с разрывом покрытия.

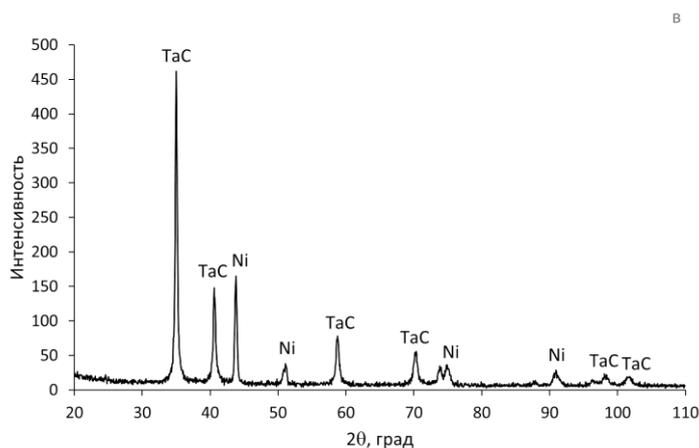


Рис 2. Дифрактограмма карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ.

На жаропрочном сплаве (образец ЖС1) было получено более плотное и толстое покрытие, чем на молибдене и стали. На дифрактограмме (рис.2) интенсивность пиков от покрытия больше, чем от подложки.

При РЭМ исследовании покрытия следов от шлифовки и областей с разрывом покрытия не наблюдалось, пористость покрытия была меньше, чем на стали. На энергодисперсионном спектре наблюдаются только пики, относящиеся к элементам покрытия (Ta, C) и подложки.

В РФЭ спектрах покрытия ЖС1, химическое состояние углерода и тантала аналогично состоянию углерода и тантала в покрытии на Mo. Как по значениям энергии связи, так и по соотношению углерода и тантала (табл. 3), вероятнее всего, в покрытии формируется карбид тантала TaC_{1-x} , где $x \leq 0,17$. В покрытии обнаружено до 6 ат.% никеля, что свидетельствует о его диффузии в покрытие из подложки.

Таблица 3. Относительная концентрация элементов на глубине 5 и 25 нм в покрытии TaC на подложке ЖС1

h, nm	C, at. %	O, at. %	Ta, at. %	Ni, at. %
5	44	8	43	5
25	39	3	51	6

Время осаждения 1 час. Покрытие наносилось на молибден и сплав ЖС6У-ВИ при снижении концентрации CCl_4 . Согласно рентгеноструктурному анализу на всех подложках образуются покрытия из монокарбида тантала. Отношение интенсивности линий (002) и (111) TaC на полученных дифрактограммах ~ 2.3 и 1.6 , для подложек из молибдена и сплава ЖС6У-ВИ, соответственно, по сравнению с отношением табличных линий (002) и (111) TaC ~ 0.6 , что свидетельствует о формировании текстуры в покрытиях.

На молибдене в течение 1 часа формируется более равномерное покрытие, чем за 30 минут. Однако, толщина его небольшая, так как на дифрактограмме пики от подложки интенсивнее пиков от покрытия.

На сплаве ЖС6У-ВИ в течение 1 часа также формируется равномерное покрытие (рис.3, образец ЖС2). На поверхности покрытия отсутствует репликационное повторение структуры подложки. При большем увеличении (рис.3, справа) видно, что покрытие состоит из столбчатых кристаллов, которые росли перпендикулярно подложке. В осях параллельных поверхности нанесения кристаллы имеют равноосную форму, а в направлении роста — сферическое закругление.

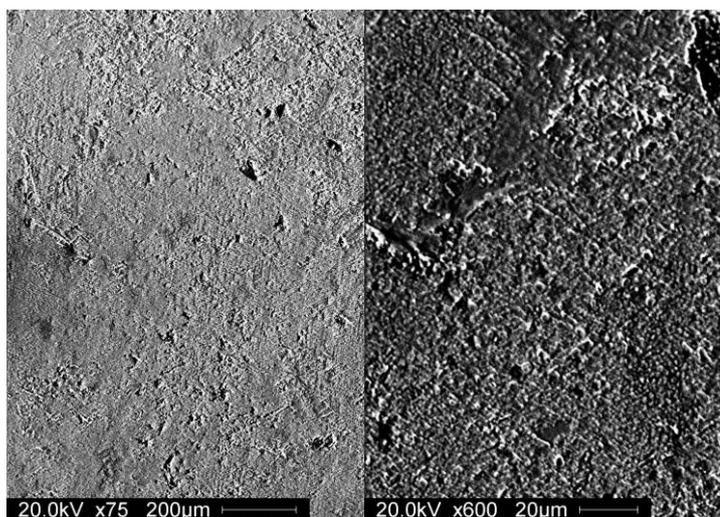


Рис.3 Покрытие карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ (ЖС2).

Время осаждения 4 часа. Покрытие наносилось на сплав ЖС6У-ВИ при снижении концентрации CCl_4 . На поверхности покрытия на образце ЖС3 наблюдаются крупные структурные компоненты. На рис.4 видно, что на образце осаждался слой, слабо сцепленный с предыдущим слоем покрытия. Указанный слой имел еще более крупную структуру, но после его отшелушивания остались небольшие островки. Однако, при отшелушивании верхнего слоя повреждения нижних слоев покрытия не произошло.

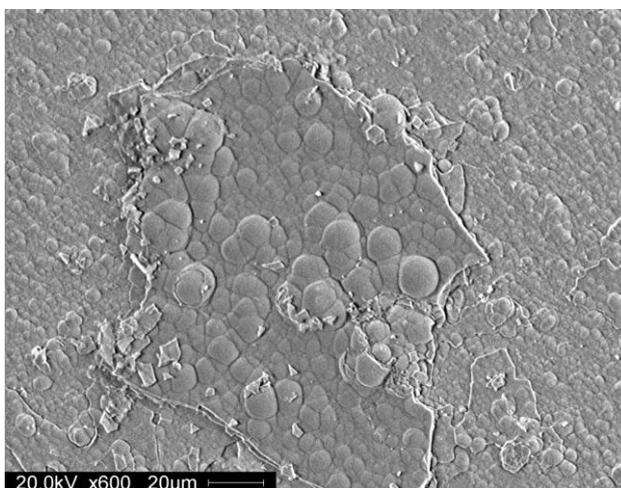


Рис.4 Покрытие карбида тантала на сплаве ЖС6У-ВИ (ЖС3).

Согласно рентгеновской дифракции на сплаве образуется покрытие из монокарбида тантала. На дифрактограмме для образца ЖС3, кроме пиков от покрытия, присутствуют только слабые рефлексы от подложки. Энергодисперсионный спектр свидетельствует о том, что содержание элементов в покрытии близко к стехиометрическому по составу карбиду тантала TaC .

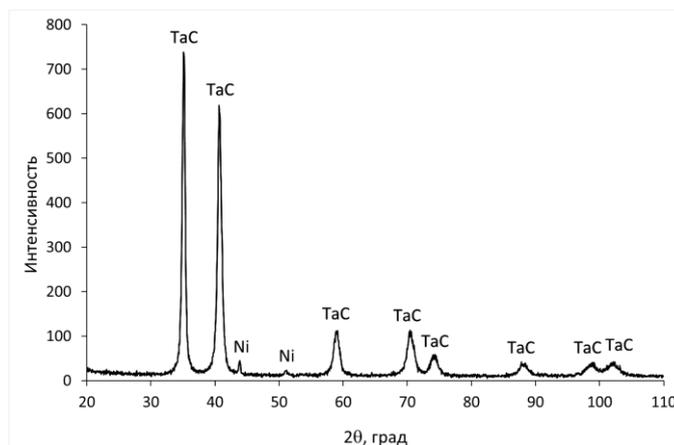


Рис.5 Дифрактограмма покрытия TaC на ЖС6У-ВИ, 4 часа осаждения.

Согласно данным РФЭ спектроскопии по соотношению углерода и тантала (табл. 4) в покрытии, вероятнее всего, формируется карбид тантала TaC_{1-x} , где $x \leq 0,17$.

Таблица 4. Относительная концентрация элементов на глубине 5 и 25 нм в покрытии TaC на подложке ЖСЗ

h, nm	C, at.%	O, at.%	Ta, at.%
5	57	8	30
25	46	4	46

Различие коэффициентов термического расширения (КТР) покрытия и подложки приводят к возникновению внутренних напряжений в покрытиях при охлаждении или нагревании. Линейный КТР TaC равен $6.6-7.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, КТР для стали 12Х18Н10Т и сплава ЖС6У-ВИ соответственно равны $18 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ и $15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Поэтому при росте покрытия на сплаве ЖС6У-ВИ наблюдалось (рис.4) отслаивание относительно толстых покрытий. У молибдена $КТР = 5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, что предполагает возможность осадить достаточно толстые слои карбида тантала. Однако, по непонятным причинам, скорость роста покрытий TaC на молибдене относительно невелика.

Степень нестехиометрии монокарбида тантала.

Монокарбид тантала при сохранении неизменной кристаллической структуры может иметь химический состав TaC_y , меняющийся в широких пределах $y = 0,7 \div 1$. Влияние нестехиометрии на период кристаллической решетки монокарбида тантала и зависимость периода решетки a от y было выполнено авторами [12]. Полученные данные были аппроксимированы полиномом второй степени:

$$a(y,0) = a_0 + a_1y + a_2y^2, \quad (3)$$

где $a_0 = 4,1630 \text{ \AA}$, $a_1 = 0,4675 \text{ \AA}$, $a_2 = -0,1750 \text{ \AA}$, параметр решетки $TaC_{1,0}$ равен $4,4555 \text{ \AA}$.

Для карбида тантала, осажденного нами на разных подложках (табл.1), степень нестехиометрии – y была рассчитана (табл.5) с использованием полинома (3).

Таблица 5. Параметры решетки и степень нестехиометрии карбида тантала.

Подложка	a , Å	Степень нестехиометрии
12X18H10T	4,408	TaC _{0,72}
Mo	4,414	TaC _{0,74}
Mo1	4,409	TaC _{0,72}
ЖС1	4,438	TaC _{0,87}
ЖС2	4,414	TaC _{0,74}
ЖС3	4,435	TaC _{0,86}

ВЫВОДЫ

С помощью новой методики газофазного безводородного низкотемпературного химического осаждения в системе «TaBr₅ – CCl₄ – Cd» получены покрытия карбида тантала на подложках из молибдена, стали и сплава ЖС6У-ВИ.

На всех подложках формируется однофазное покрытие карбида тантала состава TaC_{0,72-0,86}.

На сплаве ЖС6У-ВИ наблюдается самая высокая скорость роста покрытий, примерно в два раза выше, чем на подложке из молибдена.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по проекту RFMEFI 58214X0005 при финподдержке Минобрнауки в рамках мероприятия 1.4 «Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач».

-
1. S.A. Shvab and F.F. Egorov, "Structure and Some Properties of Sintered Tantalum Carbide," Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1982. V.21. P.894-897.
 2. Kim C., Grummon D.S., Gottstein G. Processing and interface characteristics of graphite fiberreinforced tantalum carbide matrix composites // Scripta Metallurgica et Materialia. 1991. V.25. N10. P.2351-2356.
 3. Adamovskii A. A. Carbides of transition metals in Abrasive Machining//Powder Metall. Met. Ceram. 2007, V.46, Issue 11, P.595-607
 4. Imahori J., Oku T., Murakami M. Diffusion barrier properties of TaC between Si and Cu // Thin Solid Films. 1997. V.301. N.1/2. P.142-148.
 5. В. Г. Севастьянов, Е. П. Симоненко, Н. А. Игнатов и др. Низкотемпературный синтез TaC через транспарентный тантал-углеродсодержащий гель 2010 г. // Неорганические материалы. 2010. Т.46. N.5. С.563-569.

6. Осаждение из газовой фазы. / Под ред. Пауэлла К., Оксли Дж., Блочера Дж. пер. с англ. М.: Атомиздат, 1970. С.326-328
7. Чужко Р.К., Репников Н.Н., Синани И.Л. Диффузионная стадия роста карбида тантала на графите // Журн. физ. химии. 1993. Т.67. N5. С.1024-1027.
8. Трегулов В.Р., Чужко Р.К. Гетероэпитаксиальный рост тугоплавких соединений из газовой фазы // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. N7. С.101-105.
9. Гончаров О.Ю. Термодинамика газофазного осаждения карбидов в системе TaVr5-CCl4-Cd // Неорганические материалы. 2001. Т.37. N3. С.237-243.
10. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х. Оборудование для химического безводородного газофазного осаждения бескислородных тугоплавких материалов // Известия Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. 2015. N4. С. 3-9.
11. Нефёдов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
12. Ремпель А.А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах // Успехи физических наук. 1996. Т.166. N1. С.33–62.