УДК 621.793

СТРУКТУРА, ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ α-Ta, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ ГАЗОФАЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2024 г. А. Н. Лубнин[a, *], В. И. Ладьянов[a], Б. Е. Пушкарев[a], И. В. Сапегина[a], Р. Р. Файзуллин[a], Л. Х. Балдаев[b], С. Ю. Трещёв[a]

[a]*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия*
[b]*ООО "Технологические системы защитных покрытий", Москва, 108851 Россия*

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

Поступила в редакцию 16.12.2023 г.
После доработки 27.02.2024 г.
Принята к публикации 27.02.2024 г.

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, электрохимии и оценки прочности исследованы дефекты упаковки в тантале, нанесенном в среде гелия на медную подложку с помощью химического газофазного осаждения, и их влияние на защитные свойства. Показано, что вероятность образования дефектов упаковки в осажденном ОЦК-тантале в плоскостях {112} является чувствительным параметром по отношению к условиям осаждения (температуре и содержанию гелия). С повышением концентрации гелия от высоких до средних значений сумма вероятностей образования деформационных (α) и двойниковых (β) дефектов упаковки $1.5\alpha + \beta$ в α-Ta возрастает в пять раз (от 0.025 до 0.13%), при понижении температуры от 800 до 750°C — в 35 раз (от 0.025 до 0.89%). Понижение вероятности возникновения дефектов упаковки в осажденном α-Ta тантале связано со значительным повышением коррозионной стойкости и прочности сцепления покрытия с подложкой. Предложен механизм формирования метастабильных ГПУ-фаз тантала на дефектах упаковки в α-Ta в плоскостях {112}.

Ключевые слова: тантал, дефекты упаковки, покрытия, химическое газофазное осаждение.

DOI: 10.31857/S1028096024090101, **EDN:** EHRTZD

ВВЕДЕНИЕ

Танталовые покрытия благодаря высоким защитным свойствам применяются для повышения износо- и коррозионной стойкости и создания промежуточных диффузионных барьеров на жаропрочных никель-хромовых сплавах [1]. Их можно использовать в нагревательных трубках, температурных датчиках, шаровых клапанах, запорных кранах, кольцах уплотнителей. Танталовые покрытия перспективны также в качестве подслоев, улучшающих адгезию меди к диэлектрикам, диффузионных барьеров для меди на кремнии, изготовления резисторов [2]. Фаза α-Ta имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, обладает хорошей пластичностью, высокой температурой плавления ($T_{пл} = 2996$°C), низким удельным сопротивлением (12.5 мкОм·см) [3], высокой коррозионной стойкостью [4, 5]. Фаза β-Ta имеет объемно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку, является метастабильной аллотропной модификацией тантала, стабилизированной на этапе зародышеобразования за счет примесей кислорода или взаимодействия с подложкой [2, 6]. Предполагается также, что разность значений энергии аллотропных модификаций тантала α и β невысока и зародыш фазы β-Ta способен расти без присутствия примеси кислорода [7]. β-Ta обладает высоким удельным сопротивлением (150–200 мкОм·см), он хрупкий и термически неустойчивый — при температурах 750–1000°C наблюдается превращение $\beta \rightarrow \alpha$ [8]. Коррозионная стойкость покрытий из β-Ta низкая [5]. В [7] была предложена классификация подложек в зависимости от структуры осажденного покрытия. На подложках I группы

(оксиды или подложки, легко образующие поверхностные оксиды, например, Cu) осаждается β-Ta. На подложках II группы (с трудом образующих оксиды, например, Au) осаждается α-Ta. На подложках III группы (вещества, у которых затруднено образование поверхностных оксидов на воздухе при комнатной температуре, но которые окисляются при повышенных температурах, например, Ta_2N) осаждается α-Ta на свежих поверхностях, а β-Ta — на окисленных. В [9, 10] было показано, что повышение температуры подложек приводит к тому, что пленки, которые осаждались бы в β-фазе при более низких температурах, вместо этого образуют структуру с ОЦК-решеткой. Форма β-Ta благодаря высокому удельному сопротивлению предпочтительна для изготовления резисторов [2], однако в большинстве других случаев присутствие β-Ta нежелательно. Основным способом нанесения чистых танталовых покрытий на детали сложной формы является химическое газофазное осаждение по реакции: $2TaCl_{5(г)} + 5H_{2(г)} = 2Ta + 10HCl_{(г)}$ (г — газ) при температурах 600–1500°C [11] в среде инертного газа. Дефекты упаковки — это планарные области с измененной кристаллической структурой, они могут возникать при сдвиге одной части кристалла относительно другой в процессе пластической деформации или фазового превращения, например, при осаждении из газовой фазы. Дефекты упаковки в металлических материалах значительно влияют на пластическую деформацию, разрушение, упрочнение, рекристаллизацию, образование новых фаз [12]. Энергия дефектов упаковки определяется силами межатомного воздействия, это одна из важнейших характеристик кристаллического материала. Она может выступать в качестве одного из связующих звеньев между параметрами его электронной структуры и характеристиками прочности и пластичности. В рамках модели внутрикристаллитного и межкристаллитного коррозионного растрескивания показано [12], что коррозионное разрушение зерен происходит по дефектам упаковки, и они могут служить также зародышами новой фазы. Так, фазовое превращение мартенситного типа гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) (низкотемпературная фаза Co) ↔ гранецентрированная кубическая (ГЦК) (высокотемпературная фаза Co) в крупнокристаллическом кобальте при термоциклировании в температурной области мартенситной точки (580–780 K) было объяснено в [13] механизмом упорядоченного скольжения (в каждой второй плотноупакованной плоскости) частичных дислокаций Шокли с образованием дефектов упаковки. Благодаря их низкой энергии превращение в Co протекает легко [14]. Превращение такого же типа ГПУ → ГЦК, вызванное деформационными дефектами упаковки, наблюдалось также в [15–18]. В [19] были изучены морфология и структура танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением. Было показано, что в зависимости от температуры нанесения и материала подложки Ta может осаждаться в виде стабильной ОЦК-фазы и метастабильных ОЦТ-, ГПУ- и ГЦК-фаз. Установлено, что формирование метастабильных ОЦТ- и ГПУ-фаз тантала сопряжено с накоплением дефектов упаковки в ОЦК-тантале в плоскостях {112} [19]. Однако формирование дефектов упаковки в тантале в процессе химического газофазного осаждения и их влияние на свойства покрытия недостаточно изучены.

Целью настоящей работы было исследование дефектов упаковки в тантале, нанесенном в среде гелия на медную подложку с помощью химического газофазного осаждения, и защитных свойств танталового покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химическое газофазное осаждение тантала на медную подложку проводили при температуре 650–800°C в среде высокочистого гелия (99.9999 об. %) [11]. Содержание гелия *y* варьировали в интервале от низких до высоких значений. В работе использовали цилиндрические подложки из меди (99.96 мас. %). Поверхности образцов перед нанесением покрытий шлифовали и затем полировали. Толщину покрытия *t* определяли методом эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда на спектрометре GDA 650 HR. За *t* принимали толщину, при которой массовые концентрации тантала и металла подложки были равны между собой. Морфологию и химический состав образцов исследовали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Thermo Fisher Scientific Quattro S с системой энергодисперсионного микроанализа EDAX Octane Elect Plus EDS System. Структуру образцов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре “ДРОН-3” (CuK_α-излучение). Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программы EVA, количественный полнопрофильный анализ — методом Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2. Профиль полного физического уширения определяли с учетом линий вольфрамового эталона. Сумму вероятностей образования деформационных (α) и двойниковых (β) дефектов упаковки рассчитывали по уширению рефлексов путем гармонического анализа дифракционных линий методом Уоррена–Авербаха, решая систему уравнений [20]:

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

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

где A_n^s– коэффициенты Фурье; L_n — гармоническая переменная, связанная с расстоянием в кристаллической решетке вдоль нормали к отражающим плоскостям; L_{eff} — эффективный размер кристаллитов; L — истинный размер кристаллитов; a — параметр ОЦК-решетки. Корни системы — L и $1.5\alpha + \beta$.

Прочность сцепления покрытия с основным металлом определяли методом нанесения царапин острием режущего инструмента. Коррозионное поведение изучали методом поляризационных кривых в среде 0.5 М H_2SO_4 при комнатной температуре и скорости изменения потенциала 1 мВ/с, выдерживая образец в растворе перед съемкой в течение 30 мин. Электродные потенциалы E в работе приводили относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода. Степень коррозионной защиты покрытий Z оценивали по формуле:

$$Z = 1 - \left(i_{0.6\text{Ta}}/i_{0.6\text{Cu}}\right), \quad (3)$$

где $i_{0.6\text{Cu}}$ и $i_{0.6\text{Ta}}$ — плотности тока при $E = 0.6$ В для подложки без покрытия и с осажденным покрытием соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения танталового покрытия, нанесенного с помощью химического газофазного осаждения при различных температурах и разном содержании гелия. Покрытие, осажденное при $T = 800$°С и высокой концентрации гелия y, характеризуется наличием трещин и пор, размеры кристаллов составляют менее 1 мкм (рис. 1а). С понижением y до средних значений улучшается микроструктура покрытия, оно формируется без видимых трещин и пор (рис. 1б). Дальнейшее снижение y до низких значений приводит к осаждению плотного крупнокристаллического покрытия (5 мкм) (рис. 1в). Влияние температуры при постоянном низком значении y на микроструктуру покрытий показано на рис. 1г–е. При понижении температуры от 800 до 650°С наблюдается тенденция к образованию пористого покрытия, состоящего из столбчатых кристаллов длиной 1–3 мкм и диаметром 0.1–0.2 мкм. По данным эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда осажденные покрытия представляли собой тантал чистотой до 99.97 мас. %, толщиной t от 2 до 30 мкм (табл. 1). Как видно, с ростом T и понижением содержания гелия повышается чистота покрытия (рис. 2).

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных при 800°С, а в табл. 1 — результат их обработки. При $T = 800$°С в зависимости от концентрации гелия y тантал осаждается в виде различных кристаллических модификаций: ОЦК, ОЦТ и ГПУ. При высо-

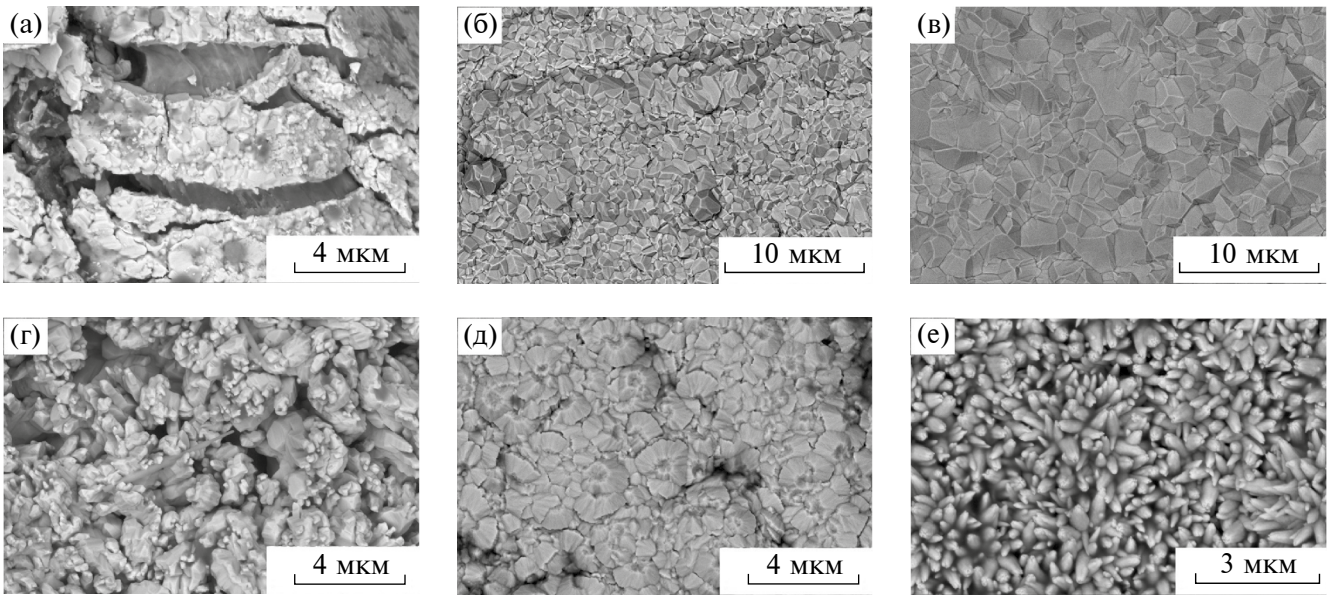

Рис. 1. РЭМ-изображения танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°С и высокой (а), средней (б) и низкой (в) концентрации гелия y, при низкой y и 750 (г), 700 (д) и 650°С (е).

Таблица 1. Структура и защитные свойства тантала, полученного химическим газофазным осаждением при различной температуре и содержании гелия *y*

y, усл. ед.	*T*,°C	*t*, мкм	ОЦК-фаза		ОЦТ-фаза	ГПУ-фаза	*Z*, %
			a, нм	1.5α + β, %	*a*/*c*	*a*/*c*	
Высокая	800	2.0	–	–	0.998/0.534	0.287/0.537	0
Средняя		8.0	0.3321	0.13	–	0.310/0.493	99.4
Низкая		30	0.3320	0.025	–	–	99.996
	750	30	0.3316	0.89	–	0.285/0.530	99.4
	700	14	–	–	1.009/0.549	–	77
	650	10	–	–	0.987/0.528	–	9.93

Примечание. *t* — толщина покрытия, *a*, *c* — параметры решеток, α и β — вероятность образования деформационных и двойниковых дефектов упаковки соответственно, *Z* — степень коррозионной защиты.

ких *y* осаждается β-Ta (ОЦТ) с примесью ГПУ-Ta (рис. 3а). Формирование метастабильных ОЦТ-, ГЦК- и ГПУ-фаз тантала характерно для сильно неравновесных процессов, таких как осаждение из газовой фазы и пластическая деформация [7, 21]. Параметры решетки осажденного в настоящей работе β-Ta при высоких *y* (табл. 1) близки к справочным значениям ($a_{ОЦТ} = 1.0194$, $c_{ОЦТ} = 0.5313$ нм, JCPDS 25-1280). ГПУ-фаза при высокой концентрации *y* и $T = 800$°C осаждается с уменьшенным параметром *a* и увеличенным параметром *c* ($a = 0.287$, $c = 0.537$ нм) по сравнению с известными литературными данными [22] ($a_{ГПУ} = 0.304$, $c_{ГПУ} = 0.494$ нм). Помимо отражений тантала на рентгеновской дифрактограмме видны рефлексы медной подложки. Понижение *y* до средних значений приводит к увеличению толщины покрытия, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности отражений подложки (рис. 3б). Формируется покрытие на основе стабильной ОЦК-фазы тантала с примесью ГПУ-фазы. Параметры решеток осажденных при средних *y* и $T = 800$°C ОЦК- и ГПУ-фаз близки к справочным значениям: $a_{ОЦК} = 0.3306$ нм (JCPDS 4-788) и $a_{ГПУ} = 0.304$, $c_{ГПУ} = 0.494$ нм ([22]). Дальнейшее снижение *y* приводит к исчезновению рефлексов ГПУ-фазы и подложки на дифрактограмме (рис. 3в). На рис. 4 представлены дифрактограммы покрытий, осажденных при $T = 650$–750°C, в табл. 1 показаны результаты их обработки. Снижение температуры осаждения от 800 до 750°C приводит к осаждению совместно с α-Ta небольшого количества ГПУ-фазы. Дальнейшее понижение температуры до 700–650°C приводит к осаждению β-Ta.

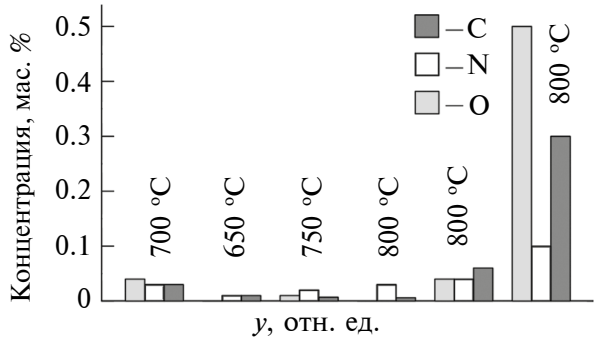

Рис. 2. Содержание углерода, азота и кислорода в танталовых покрытиях, полученных химическим газофазным осаждением при различной температуре и концентрации гелия *y*. Относительные погрешности определения концентраций не превышают 20%.

Как известно, дефекты упаковки планарные, залегают в определенных кристаллографических плоскостях и вызывают анизотропное, зависящее от индексов *hkl* уширение профилей дифракционных отражений. Анизотропия дифракции позволяет разделить эффекты дисперсности зерен и наличие дефектов упаковки. Удобными качественными индикаторами дефектов упаковки являются зависимости Вильямсона–Холла для индивидуальных рефлексов. Отклонение построенных точек от линейной зависимости отражает анизотропное уширение. На рис. 5 представлена зависимость Вильянсона–Холла для осажденного ОЦК-тантала. Как видно, везде присутствует анизотропное уширение линий, причем характерное для наличия дефектов упаковки. Качественным критерием присутствия дефектов упаковки в ОЦК-кристаллах в плоскостях {112} можно считать увеличенное (по сравнению с линейной зависимостью) уширение рефлексов 002 [20]. Результаты расчетов дефектов упаковки в ОЦК-тантале представлены в табл. 1.

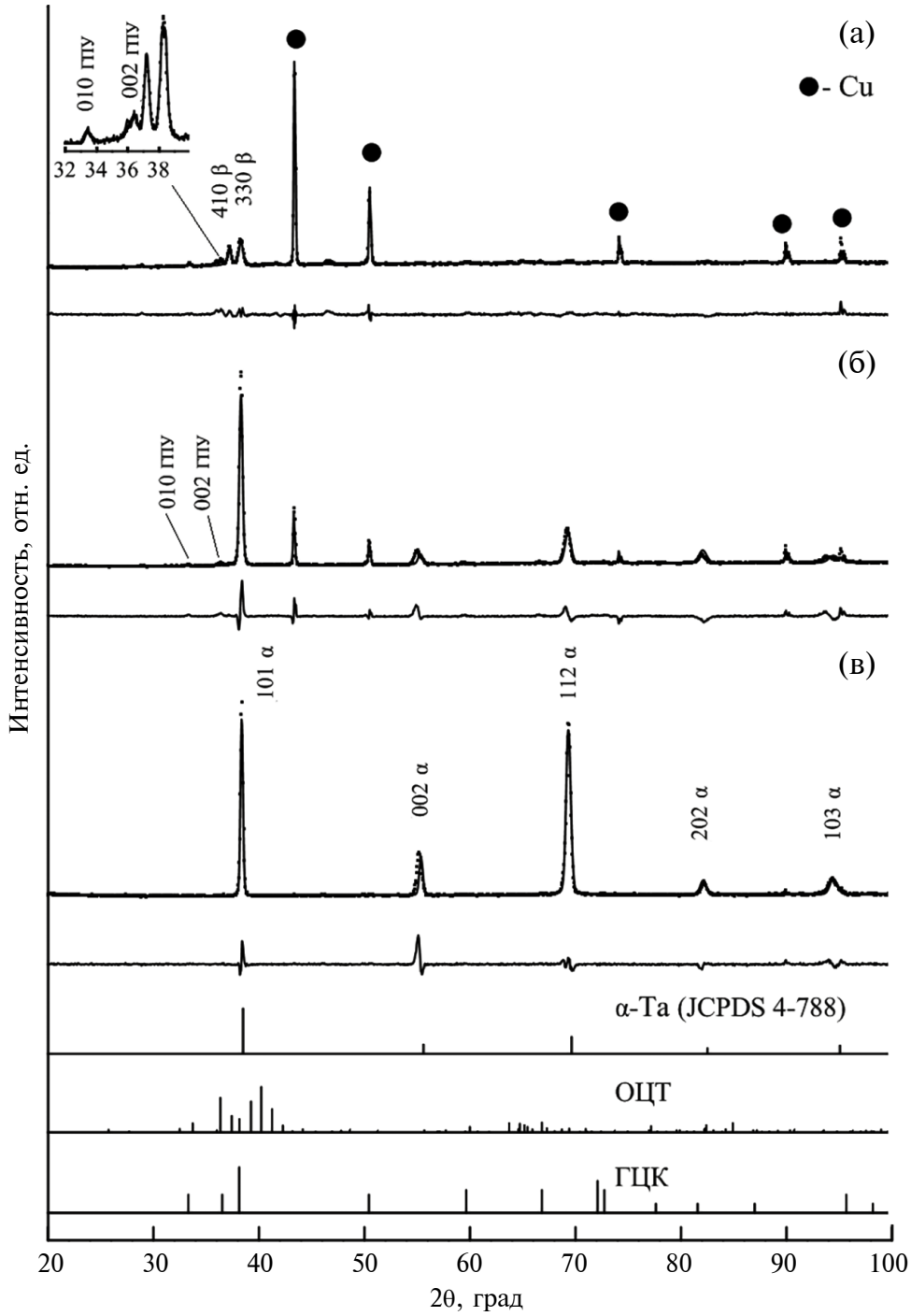

Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°C и высокой (а), средней (б) и низкой (в) концентрации гелия.

Вероятность образования дефектов упаковки в ОЦК-тантале в плоскостях {112} сильно зависит от условий осаждения: со снижением содержания гелия *y* от средних значений до низких вероятность понижается в пять раз, а при повышении температуры от 750 до 800°C — в 35 раз. Как было показано выше, при низкой концентрации гелия тантал осаждается в виде α-фазы с низким уровнем дефектов упаковки, при средних *y* растет вероятность их образования, а при высоких величинах *y* осаждается в основном β-Ta. Повышение концентрации гелия сопряжено с накоплением дефектов упаковки и формированием метастабильных фаз. Исследования образования

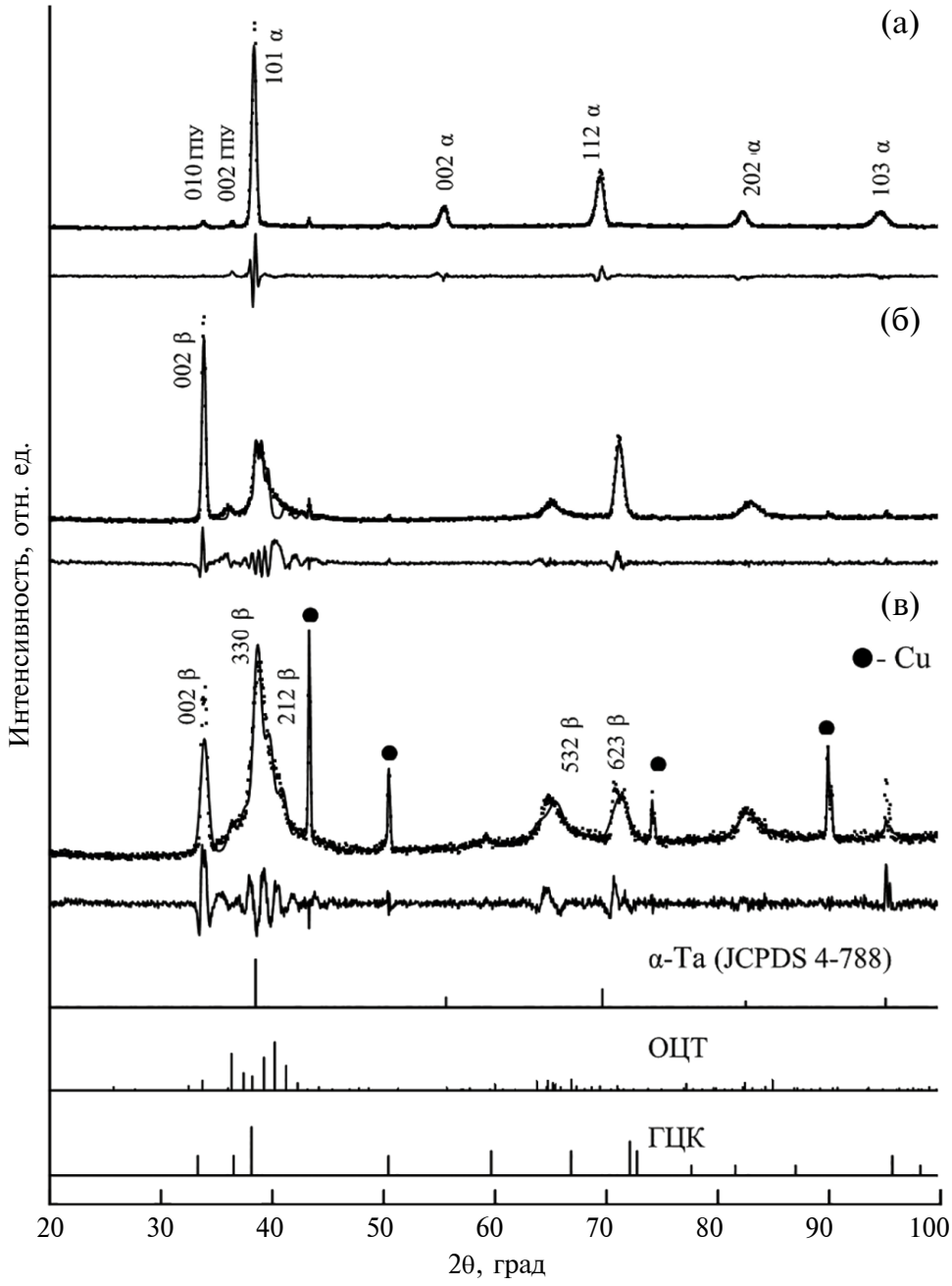

Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при низкой концентрации гелия и при температуре: а — 750; б — 700; в — 650°С.

центров зарождения покрытий показывают, что поверхностная подвижность атомов экспоненциально зависит от $-\phi/kT$ (ϕ — некоторый потенциал взаимодействия атома с подложкой) [23]. Предполагается, что атомы адсорбированного газа уменьшают поверхностную подвижность осажденных атомов металла. Захват атомов газа, связанных в основном силами Ван-дер-Ваальса, приводит к образованию пористых и сильно разупорядоченных покрытий [23]. В связи этим можно полагать, что наблюдаемое в работе влияние гелия на структуру покрытия обусловлено понижением поверхностной подвижности осажденных атомов тантала в процессе кристаллизации. На рис. 6 представлены результаты оценки прочности сцепления с подложкой. На поверхности образца, полученного при высоких y и $T = 800$°С, вблизи царапины видны мелкие трещины и отслоения

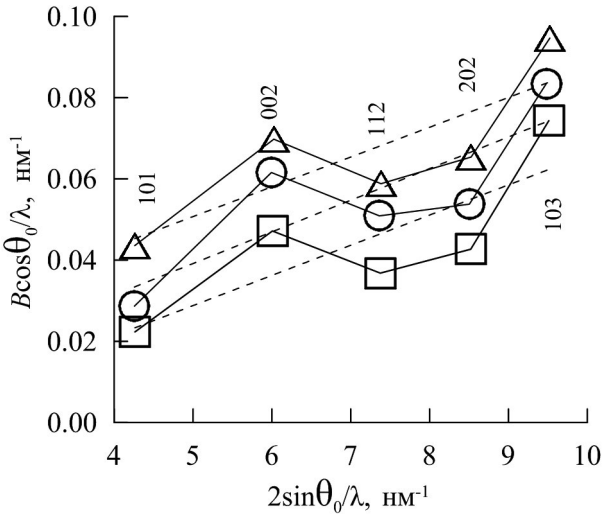

Рис. 5. Построение Вильямсона–Холла для ОЦК-тантала, полученного химическим газофазным осаждением при 800°C и средней концентрации гелия y (Δ), 750°C и низкой y (○), 800°C и низкой y (□). Погрешности на графике не превышают размеров точек.

покрытия (рис. 6а). Более крупные трещины наблюдаются в случае образца, полученного при средних y и $T = 800$°C (рис. 6б). Практически отсутствуют трещины на покрытии, осажденном при низких y и $T = 800$°C (рис. 6в). По мере понижения температуры осаждения покрытий от 800 до 650°C (рис. 6г–е) в испытаниях увеличивается сетка трещин и отслоений. Хорошее сцепление наблюдается для α-Ta с низким уровнем дефектов упаковки.

На рис. 7 представлены поляризационные кривые образцов покрытий в сравнении с образцами чистых меди и тантала, на рис. 8 и в табл. 1 — результаты их обработки. Как видно, поляризационные кривые покрытий не совпадают с кривой чистого тантала. Можно полагать, что это обусловлено развитой поверхностью осажденных покрытий, наличием пор. По виду кривых (близость к кривой тантала или меди), потенциалу коррозии E_{cor} и защитному действию Z можно выделить три группы покрытий: I — $Z < 90\%$, отсутствие защитного действия ($E_{cor} \approx E_{corCu}$, $i_{cor} \geq 0.01$ мА/см^2), образцы получены при высоких y или при $T \leq 700$°C; II — $Z = 94\%$, слабое защитное действие ($E_{cor} \approx E_{corTa}$, $i_{cor} = 0.009$ мА/см^2), образцы получены при средних y и 800°C или при низких y и 750°C; III — $Z = 99.996\%$, высокое защитное действие ($E_{cor} \approx E_{corTa}$, $i_{cor} = 0.003$ мА/см^2), образец получен при низких y и 800°C. В I группу попадают покрытия на основе β-Ta, а в группы II и III — на основе α-Ta. Близость поляризационных кривых в группе I к кривым меди свидетельствует о присутствии сквозных пор либо отслоений покрытий. Подобное поведение было отмечено ранее в [5], где было изучено коррозионное поведение сталей AISI 4340 с покрытиями из α- и β-Ta. Авторами [5] было показано, что пористость покрытий толщиной менее 10 мкм (α- и β-Ta) была значительной, а открытые поры приводили к сильной локальной коррозии стальной подложки, отслоению и полному разрушению покрытия. Кроме того, покрытия из β-Ta были более подвержены расслаиванию, чем покрытия

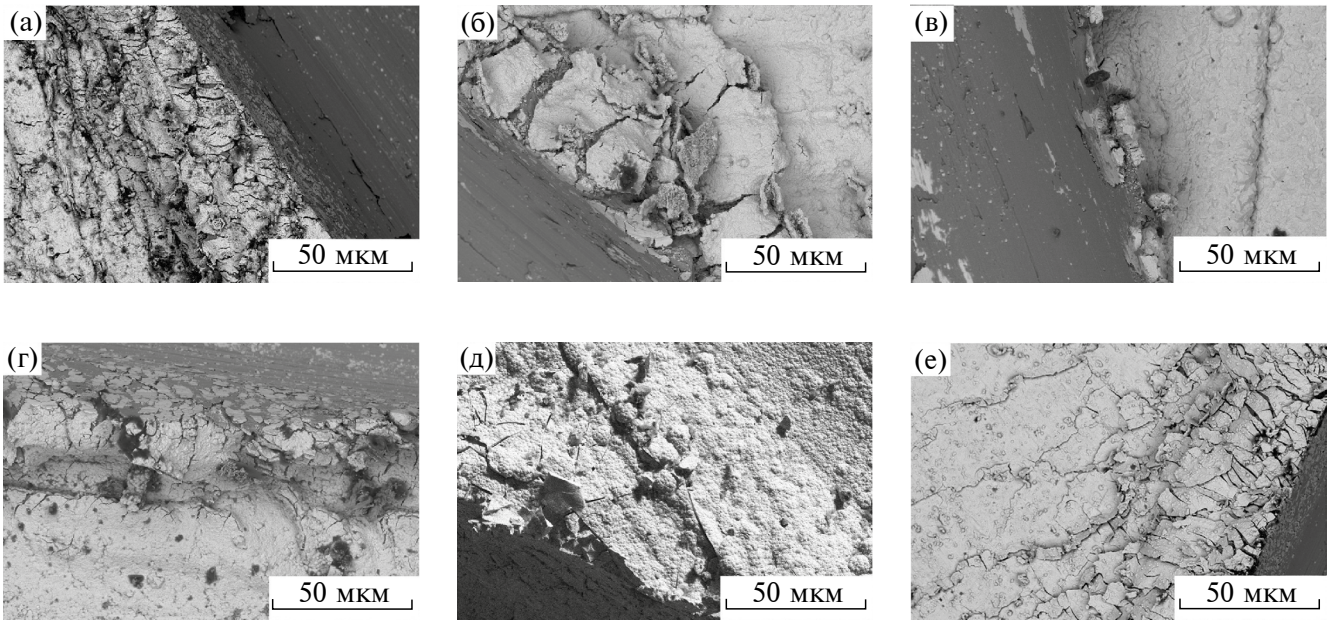

Рис. 6. Тест царапанием танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°C и высокой (а), средней (б) и низкой (в) концентрации гелия y, при низкой y и 750 (г), 700 (д) и 650°C (е).

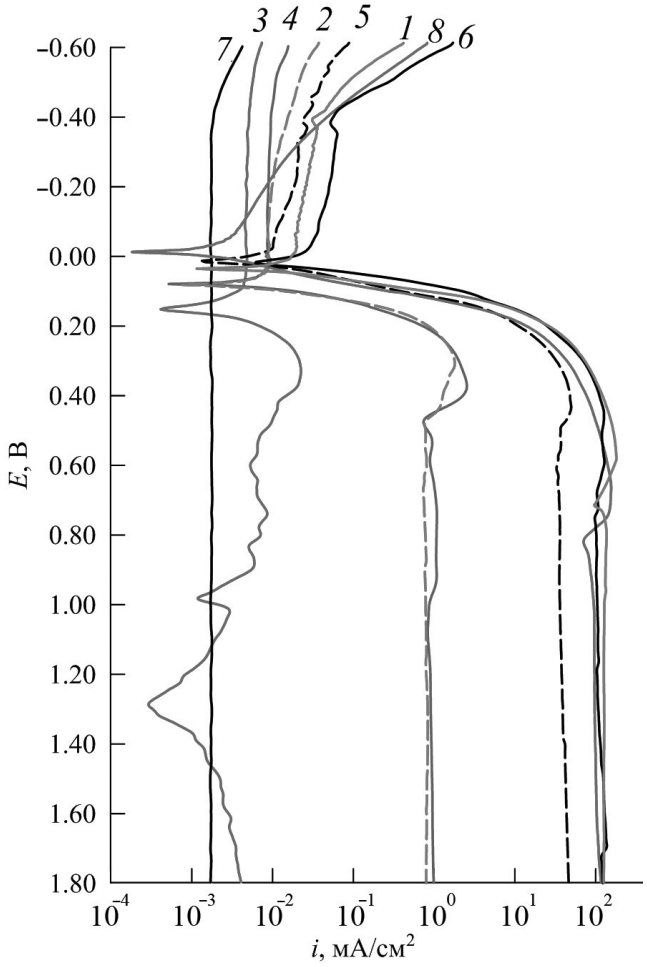

Рис. 7. Поляризационные кривые танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°C и высокой (*1*), средней (*2*) и низкой (*3*) концентрации гелия *y*, при низкой *y* и 750 (*4*), 700 (*5*) и 650°C (*6*), а также тантала (*7*) и медной подложки без покрытия (*8*). Среда съемки — 0.5 M H_2SO_4.

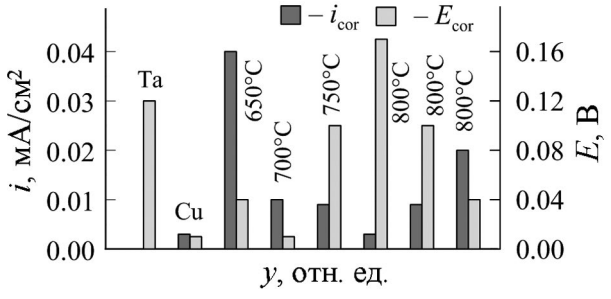

Рис. 8. Результаты электрохимических испытаний в 0.5 M растворе H_2SO_4 танталовых покрытий в зависимости от условий их осаждения (температуры и содержания гелия *y*): i_{cor} и E_{cor} — плотность тока и потенциал коррозии соответственно. Также приведены данные для чистых металлов Cu и Ta. Относительные погрешности определения i_{cor} и E_{cor} не превышают 15%.

на основе α-Ta. Полученные в работе результаты по сравнительной стойкости покрытий на основе α- и β-Ta согласуются с данными [5]. Они показывают, что защитное действие танталовых покрытий коррелирует с прочностью сцепления и низкой вероятностью формирования дефектов упаковки в α-Ta.

Как было показано выше, при высокой концентрации гелия и пониженной температуре тантал осаждается в виде ГПУ-фазы. Атомный механизм фазового превращения α (ОЦК) → ε (ГПУ) в железе под давлением был предложен в [24–26] и еще раньше Бюргерсом [27]. Механизм превращения включает две стадии [26]: сжатие ОЦК-решетки в направлении [100] (уменьшение межплоскостного расстояния d_{200}) с одновременным растяжением вдоль направления [110] (увеличение d_{110}); неполный сдвиг в плоскости (112) в направлении [110]. Схематически такой механизм превращения представлен на рис. 9. Видно, что искажения неправильного шестиугольника приводят к формированию гексагона — характерного элемента ГПУ-решетки. Неполный сдвиг в плоскостях (112) в направлении [110] (сдвиг на 1/6 межатомного расстояния) является дефектом упаковки в ОЦК-Ta. Как было отмечено, дефекты упаковки в осажденном ОЦК-Ta, также ГПУ-фазы наблюдались при повышенном содержании гелия или при пониженной температуре. Из рис. 9 видно, что межатомные расстояния вдоль направления [111] ($\sqrt{3}a_{ОЦК}$ / 2) соответствуют параметру *a* ГПУ-решетки новой фазы. По данным табл. 1 они равны 0.288 и 0.285–0.310 нм соответственно, что показывает применимость данной модели образования ГПУ-фазы (на основе дефектов упаковки в ОЦК-Ta) к рассматриваемому процессу осаждения тантала.

ВЫВОДЫ

Методом рентгеновской дифракции с применением растровой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, электрохимии и оценки прочности исследованы дефекты упаковки в тантале, нанесенном в среде гелия на медную подложку с помощью химического газофазного осаждения, и их влияние на защитные свойства. Показано, что при 800°C и низком содержании гелия осаждается плотное крупнокристаллическое покрытие (5 мкм, α-Ta). Повышение содержания гелия или понижение температуры (от 800 до 650°C) приводит к осаждению мелкокристаллических (менее 1 мкм) ГПУ- и ОЦТ-фаз. Вероятность дефектов упаковки в осажденном ОЦК-тантале в плоскостях {112}

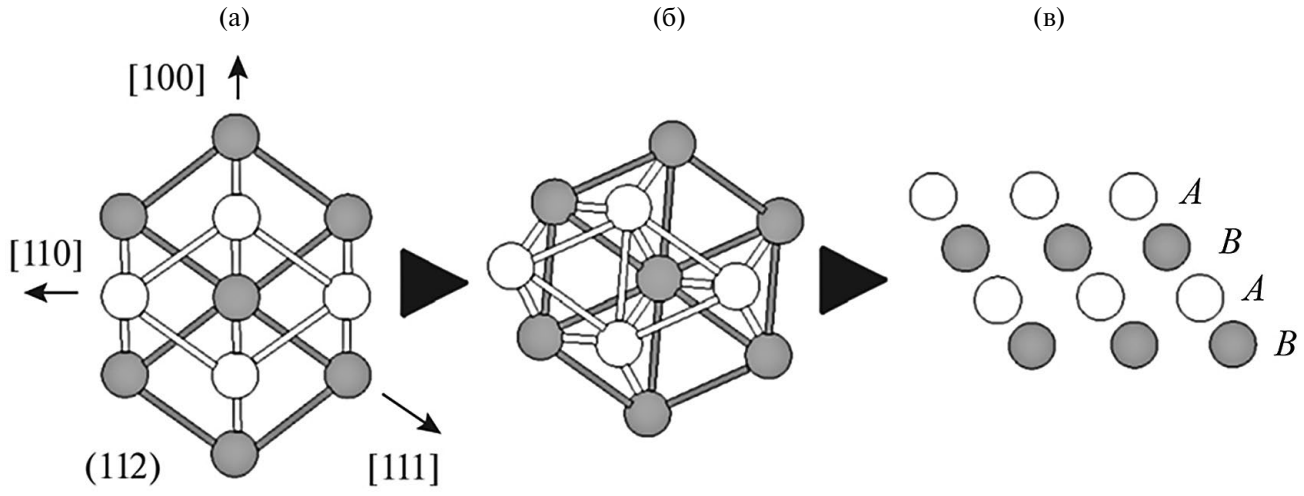

Рис. 9. Схема механизма фазового превращения ОЦК → ГПУ: а — проекция исходной структуры с ОЦК-решеткой на плоскость (112); б — структура, измененная за счет дефекта упаковки на плоскости (112), а также сжатия в направлении [100] с одновременным растяжением вдоль направления [110]; в — структура результирующей ГПУ-фазы.

является чувствительным параметром по отношению к условиям осаждения (температуре и содержанию гелия). С повышением концентрации гелия от высоких до средних значений сумма вероятностей образования деформационных (α) и двойниковых (β) дефектов упаковки $1.5\alpha + \beta$ в α-Ta возрастает в пять раз (от 0.025 до 0.13%), при понижении температуры от 800 до 750°C — в 35 раз (от 0.025 до 0.89%). Понижение вероятности возникновения дефектов упаковки в осажденном α-Ta тантале связано со значительным повышением коррозионной стойкости и прочности сцепления покрытия с подложкой. Предложен механизм формирования метастабильных ГПУ-фаз тантала на дефектах упаковки в α-Ta в плоскостях {112}.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.А. Терешкиной за получение рентгеновских дифрактограмм и И.К. Аверкиеву за эксперименты в растровом электронном микроскопе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г.* Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. *Read M.H., Altman C.* // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7. P. 51. https://doi.org/10.1063/1.1754294
3. *Myers S., Lin J., Souza R.M., Sproul W.D., Moore J.J.* // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 214. P. 38. https://doi.org./10.1016/j.surfcoat.2012.10.061
4. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы / Ред. Никольский Б.П. и др. М.–Л.: Химия, 1965. 1008 с.
5. *Maeng S.M., Axe L., Tyson T.A., Gladczuk L., Sosnowski M.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 5717. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.128
6. *Feinstein L.G., Huttemann R.D.* // Thin Solid Films. 1974. V. 20. P. 103. https://doi.org/10.1016/0040-6090(74)90038-8
7. *Feinstein L.G., Huttemann R.D.* // Thin Solid Films. 1973. V. 16. P. 129. https://doi.org/10.1016/0040-6090(73)90163-6
8. *Lee S.L., Cipollo M., Windover D., Rickard C.* // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 120. P. 44. https://doi.org/ 10.1016/S0257-8972(99)00337-0
9. *Mills D., Young L., Zobel F.G.R.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 1821. № 4. P. 1821. https://doi.org/ 10.1063/1.1708607
10. *Sosniak J., Polito W.J., Rozgonyi G.A.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 3041. https://doi.org/10.1063/1.1710059
11. *Kodas T.T., Hampden-Smith M.J.* The Chemistry of Metal CVD. New York–Basel–Cambridge–Tokyo: Weinheim, 1994. 546 p. https://doi.org/10.1002/9783527615858

12. *Максимкин О.П.* Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов. Алматы, 2010. 70 с.
https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1889.4160
13. *Bauer R., Jägle E.A., Baumann W., Mittemeijer E.J.* // Philos. Mag. 2011. V. 91. P. 437.
https://doi.org/10.1080/14786435.2010.525541
14. *Betteridge W.* // Prog. Mater. Sci. 1980. V. 24. P. 51.
https://doi.org/10.1016/0079-6425(79)90004-5
15. *Dorofeev G.A., Ladyanov V.I., Lubnin A.N., Mukhgalin V.V., Kanunnikova O.M., Mikhailova O.M., Aksenova V.V.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 9690.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101
16. *Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М., Мухгалин В.В., Ладьянов В.И.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. С. 2206.
https://doi.org/10.21883/ftt.2017.11.45063.015
17. *Dorofeev G.A., Lubnin A.N., Ulyanov A.L., Kamaeva L.V., Ladyanov V.I., Pushkarev E.S., Shabashov V.A.* // Mater. Lett. 2015. V. 159. P. 493.
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.050
18. *Дорофеев Г.А., Лубнин А.Н., Ульянов А.Л., Мухгалин В.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 7. С. 887.
https://doi.org/10.7868/s0367676517070080
19. *Лубнин А.Н., Ладьянов В.И., Пушкарев Б.Е., Сапегина И.В., Файзуллин Р.Р., Трещёв С.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 5. С. 74.
https://doi.org/10.31857/S1028096022050144
20. *Warren B.E.* X-Ray Diffraction. Dover Publ., 1990. 400 p.
21. *Marcus R.B., Quigley S.* // Thin Solid Films. 1968. V. 2. P. 467.
https://doi.org/10.1016/0040-6090(68)90060-6
22. *Janish M.T., Mook W.M., Carter C.B.* // Scr. Mater. 2015. V. 96. P. 21.
https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.010
23. *Haas G., Thun R.E.* Physics of Thin Films: Advances in Research and Development. New York: Academic Press, 1963. 421 p.
24. *Wang F., Ingalls R.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 5647.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.5647
25. *Mao H.K., Bassett W.A., Takahashi T.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 272.
https://doi.org/10.1063/1.1708965
26. *Basset W.A., Huang E.* // Nature. 1986. V. 8. P. 2.
https://doi.org/10.1126/science.238.4828.780
27. *Burgers W.G.* // Physica. 1934. V. 1. P. 561.
https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)80244-3

Structure, Stacking Faults and Electrochemical Behavior of α-Ta Prepared by Chemical Vapor Deposition

A. N. Lubnin[1, *], V. I. Lad'yanov[1], B. E. Pushkarev[1], I. V. Sapegina[1], R. R. Faizullin[1], L. Kh. Baldaev[2], S. Yu. Treschev[1]

[1]Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426067 Russia
[2]LLC Technological Systems of Protective Coatings, Moscow, 108851 Russia

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

Using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, glow discharge emission spectroscopy, electrochemistry and strength assessment, stacking faults in tantalum deposited in a helium environment on a copper substrate by chemical vapor deposition and their effect on the protective properties have been studied. It is shown that the probability of formation of stacking faults in deposited bcc tantalum in the {112} planes is a sensitive parameter with respect to the deposition conditions (temperature and helium content). With an increase in helium concentration from high to medium values, the sum of the probabilities of the formation of deformation (α) and twinning (β) stacking faults 1.5α + β in α-Ta increases five times (from 0.025 to 0.13%), with a decrease in temperature from 800 to 750°C — 35 times (from 0.025 to 0.89%). A decrease in the probability of formation of stacking defects in deposited α-Ta tantalum is associated with a significant increase in corrosion resistance and adhesion strength of the coating to the substrate. A mechanism for the formation of metastable hcp phases of tantalum on stacking faults in α-Ta in the {112} planes is proposed.

Keywords: tantalum, stacking faults, coatings, chemical vapor deposition.