
**НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 621.793

**ОСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ
БЕЗВОДОРОДНЫМ МЕТОДОМ CVD**

© 2022 г. А. Н. Лубнин¹, *, Р. В. Лебедев¹, В. И. Ладьянов¹,
Б. Е. Пушкарев¹, Р. Р. Файзуллин¹, Л. Х. Балдаев², С. Ю. Трещёв¹

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

²ООО “Технологические системы защитных покрытий”, Москва, Россия

*e-mail: qrcad@udman.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Методом рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и применением термодинамических расчетов по модели Миеды изучена структура и морфология молибденовых покрытий, полученных методом CVD в системе $\text{MoCl}_5\text{—Cd}$ на подложках из меди, нержавеющей стали (12X18H10T), жаропрочных сплавов Inconel X750 и ЖС6У-ВИ. На медной подложке сформировались рыхлое, пористое и тонкое (0.1 мкм) покрытие, на Inconel X750, 12X18H10T и ЖС6У-ВИ – равномерное и сплошное толщиной соответственно 0.3, 0.7 и 1.0 мкм. В ряду подложек М1–Inconel X750–12X18H10T–ЖС6У-ВИ возрастает скорость осаждения молибдена (от 0.1 до 1.0 мкм/ч), понижается размер его кристаллитов вплоть до 50 нм, увеличиваются микроискажения решетки до 0.16%. Скорость осаждения молибденового покрытия исходя из смеси $\text{MoCl}_5\text{—Cd}$ согласуется с отрицательной энтальпией образования интерметаллидов эквиатомного состава MeMo (где Me – металл подложки), рассчитанной по модели Миеды. Наблюдаемые в ряду подложек М1–Inconel X750–12X18H10T–ЖС6У-ВИ различия в кинетике осаждения, а также в морфологии, структуре и субструктуре полученных покрытий, объясняются с позиций усиления в нем адсорбционного взаимодействия между подложкой и MoCl_5 , химического сродства подложки и молибдена.

DOI: 10.31857/S0044185622010144

ВВЕДЕНИЕ

Удачное сочетание комплекса ценных физических свойств молибдена (высокая температура плавления $2622 \pm 10^\circ\text{C}$, большой модуль упругости при малом коэффициенте теплового расширения, высокая коррозионная стойкость в кислотах и металлических расплавах, инертность к водороду) [1–3] делает его одним из основных конструкционных материалов новой техники. Молибден широко применяется в производстве электро- и радиоламп, нагревательных элементов и экранов для вакуумных печей [1], покрытий с высокими свойствами [3]. Молибденовые покрытия являются одними из наиболее устойчивых к износу и используются в автомобильной и авиакосмической промышленности [4–6], для защиты и снижения потерь массы конструкционных деталей, работающих в восстановительной среде при высоких температурах [3]. Тонкие пленки молибдена применяются в многослойных системах металлизации при производстве изделий микроэлектроники [7]. Отмечается также перспективность молибденовых покрытий как ба-

рьерных [8] при производстве солнечных батарей [9], топливных элементов атомных реакторов [10].

Обычно молибденовые покрытия получают методами напыления [11], либо химическим газофазным осаждением (Chemical Vapour Deposition или CVD) [3, 12]. Метод CVD является основным при нанесении покрытий на изделия сложной формы. Наиболее распространенными прекурсорами для получения молибденовых покрытий методом CVD являются: карбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$, пентахлорид молибдена MoCl_5 (или другие галогениды MoCl_6 , MoF_6) в смеси с водородом [12–16]. Осаждение молибдена при использовании $\text{Mo}(\text{CO})_6$ проводится при 250–260°C [3]. Недостатком применения $\text{Mo}(\text{CO})_6$ является загрязнение получаемого покрытия углеродом и водородом [3, 17]. Осаждение чистых покрытий молибдена проводится, как правило, исходя из системы $\text{MoCl}_5\text{—H}_2$ при 500–900°C [3, 18]. Недостаток данного метода – возможность растворения водорода в подложке с образованием гидридов и твердых растворов, ухудшающих

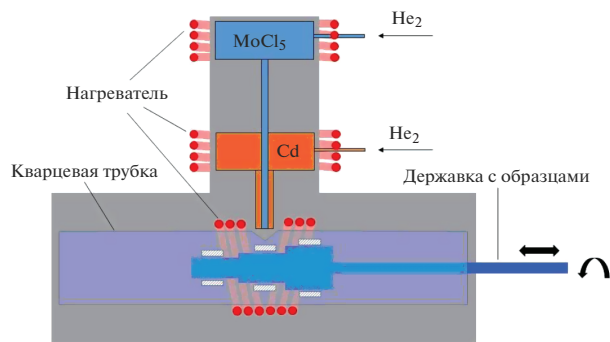


Рис. 1. Принципиальная схема реакторного блока установки для нанесения молибденовых покрытий альтернативным безводородным методом CVD.

свойства подложки. В работах [19–23] был предложен альтернативный безводородный способ нанесения покрытий Mo и Ta, основанный на CVD при температурах ~ 1000 К с применением в качестве восстановителя кадмия или цинка. В работе [24] методом CVD с применением пентахлорида молибдена и кадмия были получены молибденовые покрытия на медной подложке, однако оценка влияния материала подложки на кинетику осаждения и структуру покрытия не производилась.

CVD является сложным многостадийным процессом [25–27]. Отметим, что подробные сведения относительно механизмов и кинетики CVD металлов, в том числе, характер лимитирующей стадии, влияние материалов подложек в большинстве случаев не приводятся. Процессы CVD металлов с использованием альтернативных восстановителей, таких как кадмий или цинк, изучены в значительно меньшей степени, чем классические CVD с применением водорода [12]. Таким образом, изучение процессов альтернативного безводородного CVD молибденовых покрытий на металлических подложках применительно к системе $\text{MoCl}_5\text{—Cd}$ представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы являлось исследование морфологии и структуры молибденовых покрытий, полученных безводородным методом CVD в системе $\text{MoCl}_5\text{—Cd}$, на подложках из меди (M1), нержавеющей стали 12X18H10T, жаропрочных сплавов Inconel X750 (73Ni18Cr7Fe) и ЖС6У-ВИ (61Ni10Co10W8Cr6Al2Ti2Mo1Nb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение покрытий проводилось на лабораторной CVD установке с компьютерным управлением (подробно описанной в работе [28]), позволяющей наносить покрытия на внешние поверх-

ности деталей, в том числе тела вращения. В реакторном блоке установки (рис. 1) размещены испарители реагентов, система их подачи по отдельным каналам, индукционный нагреватель реакционной зоны (образца). Параметры процесса CVD (температура, концентрации и скорости потоков реагентов) задавались и контролировались с помощью программного обеспечения. Покрытия наносились в среде гелия ($P = 0.1$ МПа) на подложки диаметром 12 мм, изготовленные из меди (M1), жаропрочного сплава Inconel X750, нержавеющей стали 12X18H10T, жаропрочного сплава ЖС6У-ВИ. Поверхности образцов перед нанесением покрытия шлифовались, а затем полировались. Найденные оптимальные параметры осаждения молибдена были следующие: температура 923 К, мольное соотношение $\text{Cl} : \text{Cd} = 1.3$, скорость потока газа носителя (гелия) $5 \text{ см}^3/\text{с}$.

Изучение структуры и субструктуры образцов проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (монокроматизированное CuK_α и CoK_α излучение). Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программного обеспечения EVA (банк фаз PDF-2), количественный анализ — методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе TOPAS 4.2. Рассматривая экспериментальный профиль линий как свертку инструментального уширения, уширения от дисперсности кристаллитов, микроскажений решетки, профиль полного физического уширения определялся с учетом линий вольфрамового рентгеновского эталона. Толщину молибденового покрытия рассчитывали путем измерения отношения интенсивности рентгеновских рефлексов (I) двух порядков отражения (HKL и 2H2K2L) от покрытия и решения уравнения [29]:

$$B = \frac{I_{\text{HKL}}}{I_{2\text{H}2\text{K}2\text{L}}} = C \frac{1 - \exp(-2\mu_n t / \sin \theta_{\text{HKL}})}{1 - \exp(-\mu_n t / \sin \theta_{\text{HKL}})}, \quad (1)$$

где $C = I_{\infty\text{HKL}}/I_{\infty 2\text{H}2\text{K}2\text{L}}$ — отношение интенсивности для массивного образца, μ_n — линейный коэффициент ослабления для материала покрытия, t — толщина покрытия. В качестве линий HKL и 2H2K2L использовались (101) и (202), значения μ_n были взяты из [30]. Толщину анализируемого с помощью рентгеновской дифракции слоя определяли для угла $2\theta_0$, соответствующего наиболее сильной линии молибдена (101), по формуле [29]:

$$h = -\ln(1 - R) \sin \theta_0 / 2\mu_n, \quad (2)$$

где $R = I_h/I_\infty$ — доля интенсивности I_∞ , рассеянная слоем толщиной h , $(1 - R)$ — удвоенная погрешность измерения интенсивности с помощью дифрактометра. Величину μ_n для подложки с покрытием рассчитывали с помощью программы AbsorbDX.

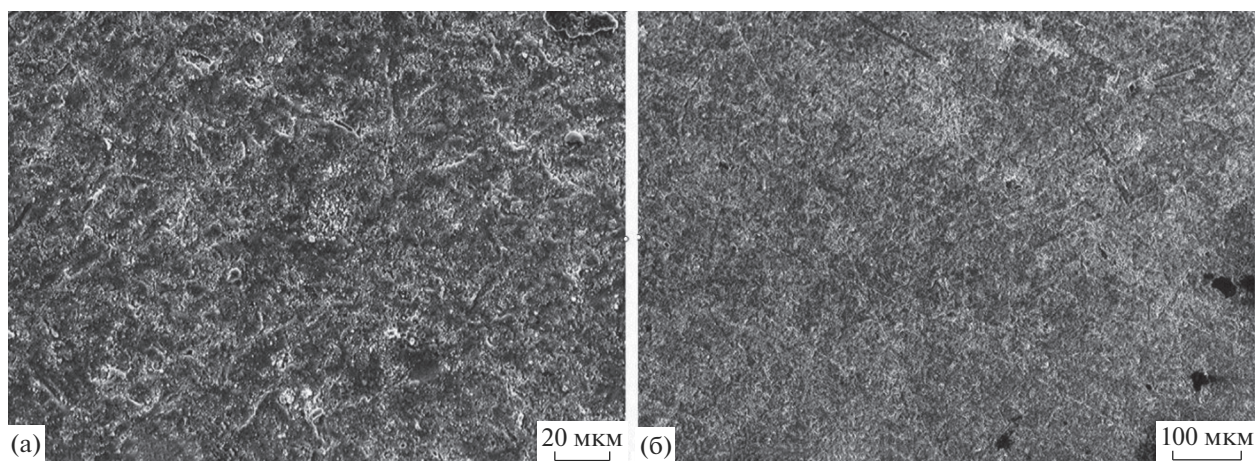


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности медной подложки с молибденовым покрытием, полученным методом CVD в системе $\text{MoCl}_5\text{--Cd}$.

Морфологию и химический состав образцов изучали на растровом электронном микроскопе PHILIPS SEM 515 с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором GENESIS 2000 XMS. Обработку полученных энергодисперсионных спектров проводили с использованием программного комплекса GENESIS.

Для оценки химического сродства подложек к молибдену использовали величины энтальпий образования интерметаллидов эквиатомного состава ΔH_{MeMo} (где Me — металл подложки), которые рассчитывали по модели Миеды [31, 32]. Модель Миеды базируется на экспериментально установленном факте, что энтальпия образования сплава определяется лишь тремя фундаментальными характеристиками чистых металлов: молярным объемом, потенциалом, имеющим смысл электроотрицательности по Полингу, и электронной плотности на границе ячейки Вигнера-Зейтца [31, 33]. Расчет ΔH_{MeMo} проводили с помощью программы [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На электронно-микроскопическом изображении (рис. 2), полученном во вторичных электронах, представлена поверхность медной подложки после нанесения покрытия. На поверхности видны участки в виде хлопьев, светлые и темные поры. При увеличении $\times 150$ просматривается «реплика» рельефа, образованного при механической подготовке поверхности. Образование молибденового покрытия подтверждает энергодисперсионный спектр образца (рис. 3), на котором помимо линий подложки хорошо видны линии молибдена. Также отметим наличие на спектре слабых линий кислорода. В свою очередь в результате нанесения покрытия на Inconel X750, 12X18H10T и

ЖС6У-ВИ наблюдалась другая морфология поверхности. На рис. 4 приведено электронно-микроскопическое изображение стали 12X18H10T после осаждения покрытия. Видно, что в отличие от предыдущего случая покрытие равномерное, без явных пор. Таким образом, морфология молибденовых покрытий была различной в зависимости от подложки: на меди сформировалось тонкое и рыхлое покрытие, а на Inconel X750, 12X18H10T и ЖС6У-ВИ — плотное и равномерное.

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы подложек после нанесения молибденового покрытия. На всех дифрактограммах видны пики молибдена и фаз, соответствующих подложкам. Рассчитанные параметры ОЦК

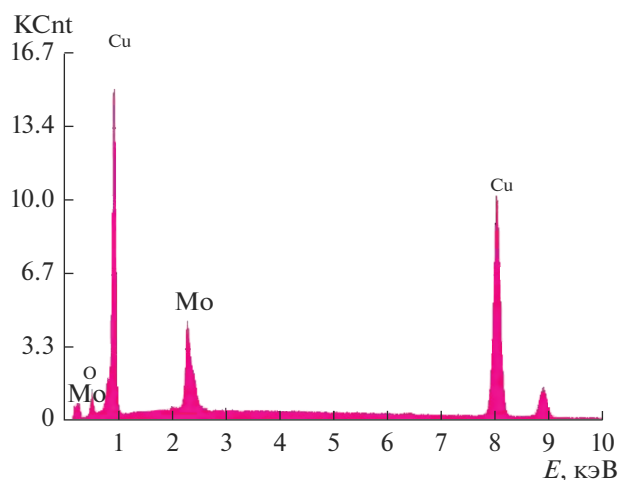


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр поверхности медной подложки с молибденовым покрытием, полученным методом CVD в системе $\text{MoCl}_5\text{--Cd}$.

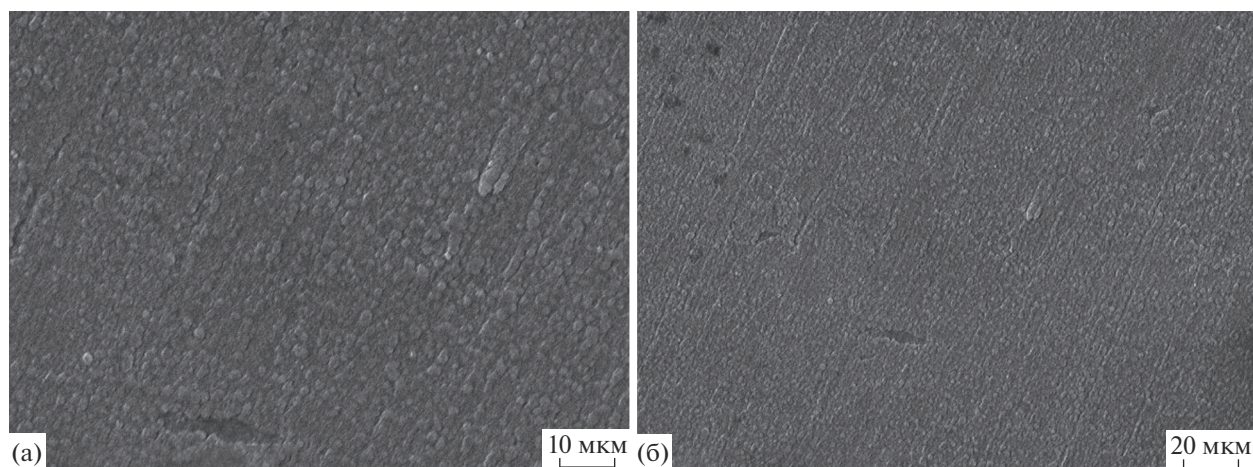


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности нержавеющей стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, полученным методом CVD в системе $\text{MoCl}_5\text{--Cd}$.

решеток осажденного молибдена (табл. 1) были близки к справочному значению $a = 0.3147$ нм (JCPDS 42-1120). Массовое содержание молибдена в образцах возрастало для подложек в ряду медь–Inconel–12X18H10T–ЖС6У-ВИ. Размеры кристаллитов (L) молибдена составили 50 нм и более, микроискажения решеток (e) 0.11–0.16%. Видно, что в целом, чем выше содержание молибдена и скорость нанесения покрытия, тем ниже размер кристаллитов и выше уровень микроискажений решетки. Вместе с основными пиками на дифрактограммах присутствуют также слабые пики оксидных фаз: тетрагонального MoO_2 , кубических NiCr_2O_4 и Cr_2O_3 . Очевидно, что их формирование обусловлено взаимодействием молибдена и подложки с кислородом при высокой температуре. Результаты расчета глубины проникновения рентгеновского излучения (глубины анализируемого слоя) (h) и толщины покрытий (t) представлены в табл. 1. Ввиду малой интенсивности пиков молибдена провести расчет t и h покрытия на медной подложке не удалось, в связи с чем за t принята величина размера кристаллитов молибдена. Результаты расчета показывают, что толщина

покрытия для на подложках из М1, Inconel X750, 12X18H10T и ЖС6У-ВИ составила 0.1, 0.3, 0.7, 1.0 мкм соответственно. Глубина анализируемого слоя составила 4.4–12.6 мкм и как видно из таблицы, для всех случаев превышает толщину покрытия. Низкое значение h для 12X18H10T по сравнению с h для ЖС6У-ВИ можно объяснить большим ослаблением CuK_α излучения в железе, чем в никеле ($\mu/\rho_{\text{Fe}} = 316$, $\mu/\rho_{\text{Ni}} = 50.8$ см²/г [30]). В работе [20] методом термодинамического моделирования была показана возможность формирования покрытий молибдена в системе $\text{MoCl}_5\text{--Cd}$ при $T > 850$ К. Полученные в нашей работе результаты подтверждают данные расчеты и показывают возможность осаждения молибдена на различные металлических подложки по данной методике.

Для исследования влияния материала подложки на кинетику осаждения, морфологию, структуру и субструктуру полученных покрытий необходимы данные о коэффициентах термического расширения подложек и молибдена. Известно, что при больших различиях в КТР охлаждение системы после нанесения покрытия может при-

Таблица 1. Структурные и субструктурные параметры покрытий Mo, полученных в системе $\text{MoCl}_5\text{--Cd}$ (923 К, 1 ч) на различных подложках: массовое содержание молибдена (% [Mo]) в анализируемом слое толщиной (h), толщина молибденового покрытия (t), размеры кристаллитов (L) и микроискажения решетки (e) молибдена

Подложка	%[Mo]	a , нм	L , нм	e , %	h , мкм	t , мкм
Медь М1	4	0.315 ₁	100 ₃₀	–	12.6	0.1
Inconel X750	15	0.3154 ₂	>100	0.11 ₁	6.5	0.3
12X18H10T	60	0.3148 ₁	50 ₂₀	0.13 ₂	3.5	0.7
ЖС6У-ВИ	78	0.3150 ₄	90 ₃₀	0.16 ₂	4.4	1.0

Нижний индекс – погрешность в последней значащей цифре.

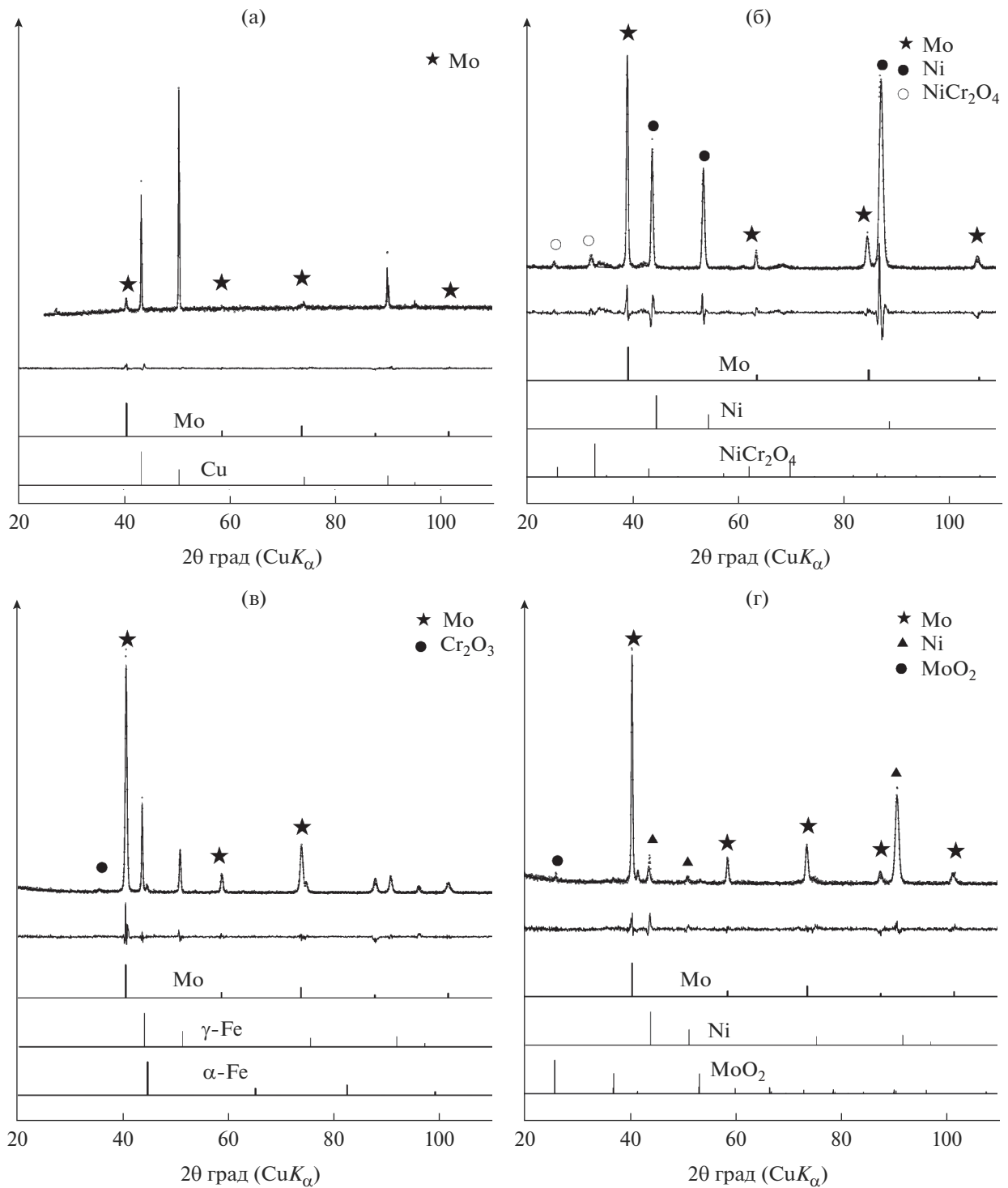


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов меди (а), сплава Inconel X750 (б), стали 12X18H10Т (в) и сплава ЖС6У-ВИ (г) с нанесенным на них молибденовым покрытием в системе $\text{MoCl}_5\text{-Cd}$.

вести к возникновению внутренних напряжений в покрытии, отслоению относительно толстого покрытия [23, 25]. КТР для молибдена, меди, Inconel X750, 12X18H10Т, ЖС6У-ВИ составляют (в

10^{-6} K^{-1}): 4.8–5.1 [35], 17–18 [35], 12.6 [36], 17.3 [36], 15 [23] соответственно. Как видно, у всех используемых подложек КТР в 2–3 раза выше, чем у молибдена. Отметим, что в условиях нашего

Таблица 2. Скорость осаждения молибденовых покрытий (V) и характеристики подложек: коэффициент термического расширения (КТР), свободная энергия образования хлоридов ΔG_{MeCl} , энтальпия образования интерметаллидов ΔH_{MeMo}

Подложка	V , мкм/ч	КТР, 10^{-6} K^{-1}	ΔG_{MeCl} , кДж/моль Cl	ΔH_{MeMo} , кДж/моль	Морфология покрытий
Медь М1	0.1	17–18 [35]	–39.6	27.8	Рыхлое, пористое
Inconel X750	0.3	12.6 [36]	–92.0	–8.1	Равномерное, сплошное
12X18Н10Т	0.7	17.3 [36]	–113.0	–3.0	
ЖС6У-ВИ	1.0	15 [23]	–75.0	–10.2	

эксперимента не наблюдалось отслоений покрытия, а между КТР подложки и толщиной осажденного на нем покрытия нет определенной зависимости (табл. 2). В связи с этим можно полагать, что наблюдаемая в нашей работе различная кинетика осаждения не связана с КТР.

Другой причиной различной толщины полученных покрытий могут быть побочные процессы взаимодействия реагентов с подложкой. В работе [37] методом термодинамического моделирования рассматривалось взаимодействие реагентов и материалов подложек при нанесении танталовых покрытий исходя из системы $\text{TaBr}_5\text{--Cd}$. Было показано, что при $T > 900 \text{ K}$ при осаждении тантала медная подложка будет немного травиться с образованием газообразного CuBr_2 . Кроме того, при осаждении тантала на стали при температурах выше 800 K возможно травление подложки с образованием газообразных бромидов Fe_2Br_4 и CrBr_2 . В работе [15] предполагается, что образование хлоридов из металлов подложки снижает адгезию получаемого покрытия и загрязняет поверхность подложки. Авторами работы [16] был рассмотрен процесс нанесения молибденового покрытия методом CVD на различные металлические подложки исходя из системы $\text{MoCl}_5\text{--H}_2$. Было показано, что устойчивость подложек и адгезия получаемого покрытия согласуется со свободной энергией образования хлоридов металлов подложки, отнесенной к одному молю атомов хлора (ΔG_{MeCl}). То есть, чем выше отрицательная величина ΔG_{MeCl} , тем сильнее идут побочные процессы эрозии подложки и хуже адгезия получаемого покрытия. Основываясь на данной закономерности, найдем ΔG_{MeCl} для используемых в нашей работе подложек. По данным [38] ΔG_{MeCl} при 1000 K для CrCl_2 , FeCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 и WCl_6 равны соответственно -137.3 , -111.2 , -77.7 , -67.5 , -39.6 и -16.7 кДж/моль Cl. Величину ΔG_{MeCl} для сплавов оценим как сумму ΔG_{MeCl} входящих в состав металлов с учетом их мольной доли. Полученные значения ΔG_{MeCl} для М1, Inconel X750, 12X18Н10Т, ЖС6У-ВИ составили -39.6 , -92.0 ,

-113.0 , -75.0 кДж/моль. Из представленных данных следует, что термодинамически более устойчивы к травлению подложки из меди и сплава ЖС6У-ВИ. Значения ΔG_{MeCl} , как видно из табл. 2, не согласуются с кинетикой осаждения. То есть различная кинетика осаждения молибдена и морфология полученных в нашей работе покрытий не может быть объяснена за счет рассмотрения термодинамической устойчивости подложек, химического сродства хлора и металла подложек.

Процесс CVD может быть представлен в виде следующих стадий [25–27]: 1) диффузия реагентов к поверхности подложки, 2) адсорбция реагентов на поверхности, 3) химическое взаимодействие, 4) десорбция побочного продукта, 5) диффузия побочного продукта. В работе [19] было исследовано осаждение молибдена на стекло и Al_2O_3 исходя из системы $\text{MoCl}_5\text{--Zn}$. Предполагается, что процесс идет через стадию восстановления парами цинка адсорбированных на поверхности подложки молекул MoCl_5 . По всей видимости, в нашем эксперименте, где используется кадмий, а не цинк, CVD идет также через восстановление адсорбированных молекул MoCl_5 : $2\text{MoCl}_5(\text{адс}) + 5\text{Cd}(\text{r}) \rightarrow 2\text{Mo} + 5\text{CdCl}_2(\text{r})$. Поскольку условия эксперимента для разных подложек были одинаковыми (температура, потоки реагентов и др.), то различные для подложек скорости осаждения можно связать с процессами адсорбции. В связи с этим рассмотрим далее склонность используемых в работе подложек к адсорбции молекул MoCl_5 . Для этого оценим химическое сродство материалов подложек к молибдену и хлору. Как было показано выше, между кинетикой осаждения и химическим сродством подложек к хлору нет определенной зависимости. В связи с этим рассмотрим далее химическое сродство подложек и молибдена. Для этого воспользуемся сведениями о взаимной растворимости и числе стабильных промежуточных фаз. Для Cu и Mo взаимная растворимость при 923 K практически отсутствует [39]. Предельная растворимость Mo в Fe и Fe в Mo (при 923 K) составляет около 2 и 1 ат. % соот-

ответственно, а Mo в Ni и Ni в Mo – 18 и 0.1 ат. % соответственно [40]. Помимо твердых растворов в системе железо–молибден при температуре 923 К стабильными являются интерметаллиды: μ -Mo₆Fe₇, λ -MoFe₂, а в системе никель–молибден – δ -MoNi, γ -MoNi₃, β -MoNi₄. Полученная в работе скорость осаждения согласуется со значением растворимости молибдена в подложке и числом стабильных промежуточных фаз, то есть скорость осаждения молибдена возрастает в ряду подложек Cu–Fe–Ni. Для количественной оценки воспользуемся величинами энтальпии образования интерметаллидов эквиатомного состава ΔH_{MeMo} . Заметим, что если величина ΔH_{MeMo} отрицательна, то образование интерметаллида MeMo термодинамически разрешено, в случае положительной величины ΔH_{MeMo} интерметаллид в равновесном состоянии образоваться не может. Поскольку ΔH эмпирически получены лишь для небольшого числа систем, поэтому для их оценки необходимы те или иные приближения. Значения ΔH_{MeMo} можно рассчитать используя полуэмпирическую модель Миеды [31, 32]. Рассчитанные значения ΔH_{CuMo} , ΔH_{FeMo} , ΔH_{NiMo} , ΔH_{CrMo} , ΔH_{CoMo} , ΔH_{WMo} составили 27.8, –2.95, –10.9, 0.57, –7.28 и –0.33 кДж/моль. Величину энтальпии ΔH_{MeMo} для подложек-сплавов оценим как сумму ΔH_{MeMo} входящих в состав металлов с учетом их мольной доли. Полученные значения ΔH_{MeMo} для M1, Inconel X750, 12X18H10T, ЖС6У-ВИ составили 27.8, –8.1, –3.0, –10.2 кДж/моль соответственно. В работе [31] было показано, что для ΔH_{MeMo} разница в 5–10 кДж/моль является значимой и, например, соответствует росту числа стабильных промежуточных фаз в бинарной системе. Полученные в нашей работе величины ΔH_{MeMo} для разных подложек отличаются как минимум на 5 кДж/моль и, следовательно, также являются значимыми при обсуждении взаимодействий подложка–покрытие. Из полученных данных видно, что в ряду подложек M1–Inconel X750–12X18H10T–ЖС6У-ВИ скорость осаждения молибденового покрытия в системе MoCl₅–Cd возрастает (от 0.1 до 1.0 мкм/ч) и согласуется с отрицательной энтальпией образования интерметаллидов (табл. 2). Поэтому рост скорости осаждения молибденового покрытия в данном ряду подложек можно связать с усилением в нем адсорбционного взаимодействия между подложкой и MoCl₅, химического сродства подложки и молибдена. Относительно слабой адсорбцией MoCl₅ в ходе CVD можно объяснить медленное формирование на поверхности меди рыхлого и пористого молибденового покрытия. При сильной адсорбции MoCl₅ на поверхности Inconel X750, 12X18H10T и ЖС6У-ВИ быстро

формируется мелкокристаллическое плотное и равномерное молибденовое покрытие.

ВЫВОДЫ

Методом рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и термодинамических расчетов по модели Миеды изучена структура и морфология молибденовых покрытий, полученных безводородным методом CVD в системе MoCl₅–Cd при 923 К на подложках из меди (M1), нержавеющей стали (12X18H10T), жаропрочных сплавов Inconel X750 и ЖС6У-ВИ. Показано, что:

1. На медной подложке формируется рыхлое, пористое и тонкое (0.1 мкм) покрытие, на Inconel X750, 12X18H10T и ЖС6У-ВИ – равномерное и сплошное толщиной соответственно 0.3, 0.7 и 1.0 мкм. Параметры решетки осажденного молибдена составили 0.3148–0.3154 нм, что близко к справочному значению $a = 0.3147$ нм (JCPDS 42-1120). В ряду подложек M1–Inconel X750–12X18H10T–ЖС6У-ВИ понижается размер кристаллитов осажденного молибдена вплоть до 50 нм, увеличиваются микроискажения решетки до 0.16%.

2. В ряду подложек M1–Inconel X750–12X18H10T–ЖС6У-ВИ скорость осаждения молибдена возрастает и согласуется с отрицательной энтальпией образования интерметаллидов эквиатомного состава MeMo (где Me – металл подложки), рассчитанной по модели Миеды. Рост скорости осаждения молибденового покрытия в данном ряду подложек, а также морфологические, структурные и субструктурные различия полученных покрытий обусловлены усилением в нем адсорбционного взаимодействия между подложкой и MoCl₅, химического сродства подложки и молибдена.

3. Полученные результаты показывают перспективность применения низкотемпературной безводородной технологии осаждения для получения защитных термо- и износостойких молибденовых покрытий на детали из нержавеющей стали и жаропрочных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: “Металлургия”, 1970. 364 с.
2. Максимович Г.Г., Шатинский В.Ф., Лютый Е.М. Високотемпературная работоспособность металлов и сплавов в агрессивных средах. Киев: “Наук. думка”, 1982. 224 с.

3. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М: “Наука”, 2000. 483 с.
4. Chauhan K.V., Sonera A.L., P.D., Panchal H. Molybdenum and its oxide based coatings – A review // International J. Ambient Energy. 2019. <https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1730958>
5. Riastuti R., Siallagan S.T., Rahmat Z., Bancin B.A.H. The study of mechanical properties and corrosion resistance of Molybdenum coating and Aluminum coating using Thermal Spray method on stainless steel 316L // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 20. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/420/1/012058>.
6. Андреева В.В., Казарин В.И. Новые конструкционные химически стойкие металлические материалы. М.: ГХИ, 1961. 190 с.
7. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. Санкт-Петербург: Лань, 2001. 368 с.
8. Анпен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1976. 296 с.
9. Blösch P., Pianezzi F., Chirilă A., Roszbach P., Nishiwaki S., Buecheler S., Tiwari A. Diffusion barrier properties of molybdenum back contacts for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils // J. Applied Physics. 2013. V. 113. <https://doi.org/10.1063/1.4789616>
10. Yeom H., Maier B., Johnson G., Dabney T., Walters J., Sridharan K. Development of cold spray process for oxidation-resistant FeCrAl and Mo diffusion barrier coatings on optimized ZIRLO // J. Nuclear Materials. 2018. V. 507. P. 306–315.
11. Tailor S., Modi A., Modi S.C. High-Performance Molybdenum Coating by Wire-HVOF Thermal Spray Process // J. Thermal Spray Technology. 2018. V. 27. P. 757–768. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0706-2>
12. Kodas T.T., Hampden-Smith M.J. The Chemistry of Metal CVD. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1994. 562 p.
13. Yasuda K., Murota J. Molybdenum Film Formation by Low Pressure Chemical Vapor Deposition // Jpn. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. P. 615–617.
14. EI-Hoshy A.H. Characterization of CVD Molybdenum Thin Films // J. electrochem. Soc: Solid State Science. 1971. V. 118. P. 2028–2031.
15. Wlodek S.T., Wulff J. The Adhesion of Vapor-Deposited Molybdenum Coatings // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 565–568.
16. Bryant W.A. Bryant W.A., Meier G.H. Factors affecting the adherence of chemically vapor-deposited coatings // J. Vacuum Science & Technology. 1974. V. 11. P. 720–724.
17. Gesheva K.A., Krisov T.A., Simkov U.I., Beshkov G.D. Deposition and study of CVD - tungsten and molybdenum thin films and their impact on microelectronics technology // Applied Surface Science. 1993. V. 73. P. 86–89.
18. Carver G.E., Allred D.D., Seraphin B.O. Chemical Vapor Deposited Molybdenum for Use in Photothermal Conversion // Optics Applied to Solar Energy IV, Proceedings of SPIE. 1978. P. 66–71.
19. Juppo M., Vehkamäki M., Ritala M., Leskelä M. Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of MoCl₅ and Zn // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. № 5. P. 2845–2850.
20. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Шадрин М.Г. Газофазное восстановление кадмием и цинком хлоридов Mo, Ta // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 895–899.
21. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Шадрин М.Г., Канунников М.Ф. Химическое газофазное осаждение пленок Mo, Re, Ta // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 10. С. 985–988.
22. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х. Термодинамический анализ химического газофазного осаждения Ta восстановлением галогенидов тантала кадмием и цинком // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 655–655.
23. Гончаров О.Ю., Сапегина И.В., Пушкарев Б.Е., Ладьянов В.И., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х. Химическое газофазное осаждение карбида тантала // Инженерная физика. 2017. Т. 1. С. 3–10.
24. Гончаров О.Ю., Ильин И.А., Тимуров Д.Б., Тиморова Д.В. Текстуры покрытий молибдена, тантала и боридов гафния, полученных химическим газофазным осаждением // Перспективные материалы. 2008. № 4. С. 1–5.
25. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications. New York, 1999. William Andrew Publishing. 506 p.
26. Spear K.E., Dirks R.R. Role of high temperature chemistry in CVD processing // Pure & Appl. Chem., 1990. V. 62. № 1. P. 89–101.
27. Choy K.L. Chemical vapour deposition of coatings // Progress in Materials Science. 2003. V. 48. P. 57–170.
28. 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. № 4. С. 3–9.
29. Иванов А.Н. Дифракционные методы исследования материалов. М.: МИССиС, 2008. 99 с.
30. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Растворгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: “Металлургия”, 1982. 632 с.
31. Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model. Physica B. 1980. V. 100. P. 1–28.
32. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R., de Chatel P.F., Mattens W. C.M., Miedema A.R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. Calphad. 1983. V. 7. P. 51–70.

33. *De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K.* Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. Amsterdam: Elsevier, 1988. 758 p.
34. New features of entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies // Archives of Metallurgy and Materials. 2014. V. 54. P. 1337–1343.
35. Thermal properties of metals. ASM International, 2002. 560 p.
36. MatWeb: Data sheets for over 135000 metals, plastics, ceramics, and composites. <http://www.matweb.com>.
37. *Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х.* Анализ взаимодействия реагентов и материалов подложек при нанесении танталовых покрытий // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 3. P. 315–319.
38. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Metallurgia, 1965. 240 с.
39. Binary alloy phase diagrams / Т.В. Massalski. American Society for Metals, OH: Materials Park, 1986. 3589 p.
40. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: “Машиностроение”, 1997. 1024 с.