

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.281.546.882

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИЛИЦИРОВАНИЯ НИОБИЯ  
В СРЕДЕ СИЛАНА

А. В. ДАБАГЯН, А. А. ЧАТИЛЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 VI 1991

Электротермографическим методом исследованы кинетические закономерности силицирования ниобия в среде силана, разбавленного аргоном при  $T=800\text{--}1800^\circ$  и  $P_{\text{SiH}_4}=0,2\text{--}2$  торр. Показано, что в указанных условиях формируется и растет только фаза  $\text{NbSi}_2$ , рост которой в случае отсутствия свободного кремния на поверхности образца описывается линейным законом. Скорость гетерогенного пиролиза силана на поверхности этой фазы при  $T>1200^\circ$  практически не зависит от температуры, а при более низких температурах (до  $950^\circ$ ) характеризуется энергией активации, равной 20 ккал/моль.

При избытке свободного кремния на поверхности образца при  $T<T_{\text{пл. Si}}$  скорость силицирования ниобия (взаимодействие по механизму  $\text{ТВ}+\text{ТВ}$ ) значительно (в 50—200 раз) уступает скорости процесса при взаимодействии по механизму  $\text{ТВ}+\text{ГАЗ}$  ( $\text{SiH}_4$ ).

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Возрастающий интерес к силицидам переходных металлов обусловлен их широким применением в различных областях современной техники. Они успешно применяются как базовые материалы в технологии больших (БИС) и сверхбольших (СБИС) интегральных схем, в качестве защитных покрытий, способных работать в окислительной среде при высоких температурах ( $T>1000^\circ$ ) и т. д.

Для получения защитных покрытий и тонкопленочных элементов на основе силицидов переходных металлов с необходимым химическим и фазовым составом, а также структурой диффузионной зоны, необходимо детальное изучение кинетических закономерностей и механизма силицирования металлов в различных средах. В литературе этому вопросу посвящено лишь несколько работ, относящихся к ниобию [1—3], в которых насыщение ниобия кремнием проводилось в порошке кремния в вакууме [1, 3] или при наличии газифицирующей активной добавки [2], в достаточно узком интервале температур ( $T<1350^\circ$ , т. е. до температуры плавления кремния). Во всех указанных работах установлено формирование двух силицидных слоев:  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (тонкий—внутренний слой) и  $\text{NbSi}_2$  (толстый—внешний слой), причем толщина слоя  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  либо практически не меняется [1], либо со временем переходит в  $\text{NbSi}_2$ . Показано, что кинетика силицирования (фактически рост слоя  $\text{NbSi}_2$ ) после некоторого «начального» периода ( $t=5$  ч [1] и 0,25 ч [3]) описывается параболическим [1], либо линейно-параболическим [3] законом.

Из вышесказанного следует, что в литературе не исследованы начальная стадия процесса и закономерности фазообразования (оче-

редность формирования фаз и т. д.), а также роль газовой фазы в процессе силицирования.

В настоящей работе исследованы закономерности начальной стадии ( $t = 0-10$  с, в ряде случаев до 3 мин) силицирования ниобия в среде разреженного силана при  $T = 800-1800^\circ$ . Наряду с расширением области исследований ( $T-t$ ) указанный интервал охватывает также температурно-временную область синтеза дисилицидов ниобия в режиме горения ( $T_c = 1400-1600^\circ$ ) [4], что важно для исследования и понимания механизма горения смесей порошков ниобия с кремнием.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследования проводились электротермографическим методом [5] при постоянной температуре в статических условиях. В опытах ниобиевые нити диаметром 190 мкм и рабочей длиной 8,5 см нагревались в среде разреженного силана (4% смесь силана в аргоне) пропусканием постоянного электрического тока через образец. Парциальное давление силана варьировалось в пределах 0,2—2 торр. Для поддержания постоянной концентрации силана в газовой фазе через определенные промежутки времени (5 с) опыты прерывались и подавались новые порции газа. При этом превращение силана не превышало 5—10%, а время разогрева нити до температуры опыта составляло 0,05—0,08 с, что не вносило более или менее заметной неизотермичности в условия протекания реакции.

Исследования показали, что взаимодействие ниобия с силаном, в зависимости от условий эксперимента, протекает с отложением либо без отложения свободного кремния на поверхности нити. Вследствие этого и в зависимости от температуры реализуются различные механизмы силицирования (ТВ.+газ, ТВ.+ТВ., ТВ.+ЖИДК.) и, соответственно, различные скорости насыщения ниобия кремнием. Установлено, что при  $T < T_{\text{на. Si}}$  и сравнительно низких давлениях силана ( $P = 0,2-0,4$  торр) на начальных этапах взаимодействия ( $t < t_*$ ) единственным продуктом является дисилицид ниобия— $\text{NbSi}_2$  (рис. 1, сн. 2). Поверхность образца при этом не претерпевает существенных изменений (рис. 1, сн. 3). При более продолжительном реагировании ( $t > t_*$ ) наблюдается также накопление свободного кремния на поверхности (рис. 1, сн. 4, 5). Вследствие поэтапного образования  $\text{NbSi}_2$  и свободного кремния процесс протекает в две кинетические стадии (не учитывая переходную область формирования слоя сплошного кремния  $t_* < t < t_{**}$ ). Существование первой стадии ( $t < t_*$ ) обусловлено тем, что образовавшийся вследствие гетерогенного пиролиза силана кремний полностью проникает в металл и образует дисилицид ниобия. Пиролиз газа при этом протекает на неизменной поверхности фазы  $\text{NbSi}_2$  и описывается линейным законом.

При  $t > t_{**}$  пиролиз силана протекает уже на поверхности кремниевых слоев, причем следует отметить, что скорости пиролиза силана на поверхности  $\text{NbSi}_2$  и кремния достаточно близки.

Образования других силицидных фаз ниобия и, в частности,  $\text{NbSi}_3$  в условиях проведения настоящих исследований (и вплоть до парциального давления силана 0,1 торр) не установлено.

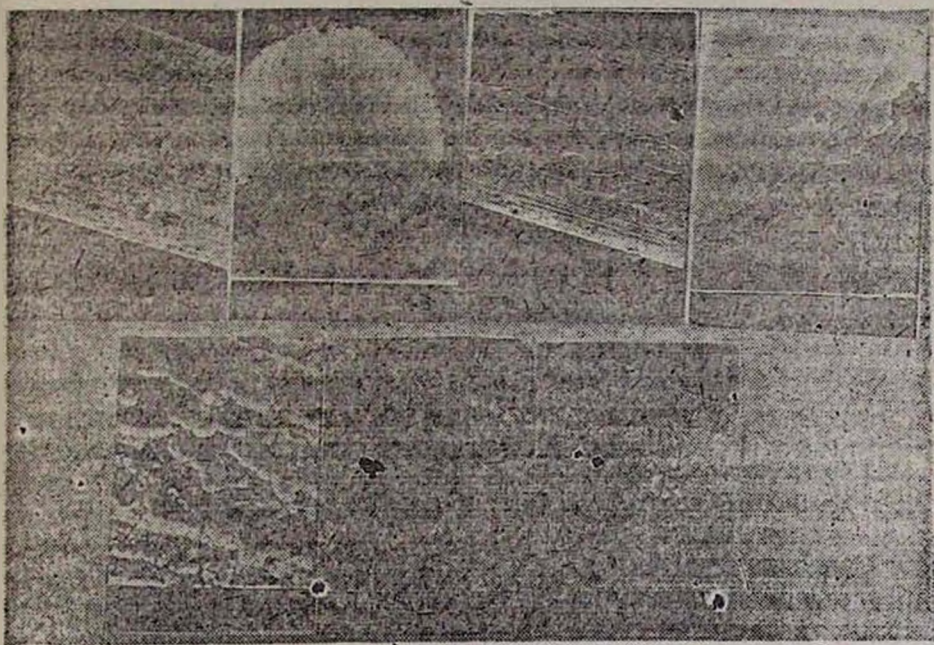


Рис. 1. Электронно-микроскопические микрофотографии: поверхности (сн 1, 3, 5, 6) и поперечного сечения (сн 2, 4, 7) ниобиевых нитей после взаимодействия с  $\text{SiH}_4$  при  $P = 0,4 \text{ торр}$ : 1. исходная нить, 2.  $T = 1200^\circ$ ,  $t = 25 \text{ с}$ ; 3.  $T = 1200^\circ$ ,  $t = 60 \text{ с}$ ; 4.  $T = 1200^\circ$ ,  $t = 60 \text{ с}$ ; 5.  $T = 1200^\circ$ ,  $t = 60 \text{ с}$ ; 6.  $T = 1420^\circ$ ,  $t = 90 \text{ с}$ ; 7.  $T = 1420^\circ$ ,  $t = 90 \text{ с}$ . На фотографиях обозначены: 1 — Nb, 2 —  $\text{NbSi}_3$ , 3 — S, 4 — матрица шлифа из эпоксидной смолы.

Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов на различных этапах развития процесса показали, что закономерности формирования кремниевого слоя зависят как от температуры нити и давления газа, так и от состояния поверхности образца. При низких давлениях формирование кремниевого слоя растянуто во времени: осаждение свободного кремния на поверхности начинается в виде отдельных зерен и в основном на дефектных местах поверхности. Со временем происходит увеличение размера этих зерен и одновременное образование новых. В итоге они сливаются и формируют единый — сплошной слой кремния. Однако отдельные, небольшие участки поверхности при этом все же могут оставаться свободными от кремния. При более высоких давлениях ( $P_{\text{SiH}_4} > 2 \text{ торр}$ ) происходит быстрое образование множества мелких островков кремния, размеры которых к моменту их слияния увеличиваются незначительно. Вследствие этого поверхность кремниевого слоя становится более гладкой, а начальная толщина сплошного слоя невелика. При низких температурах ( $T < 1000^\circ$ ) и высоких давлениях ( $P_{\text{SiH}_4} > 2 \text{ торр}$ ) образование свободного кремния на поверхности образца и формирование его сплош-

ного слоя наблюдаются практически с самого начала процесса. Вследствие этого взаимодействие ниобия с силаном в этих условиях протекает в одну кинетическую стадию при пиролизе газа на поверхности кремния и описывается линейным законом.

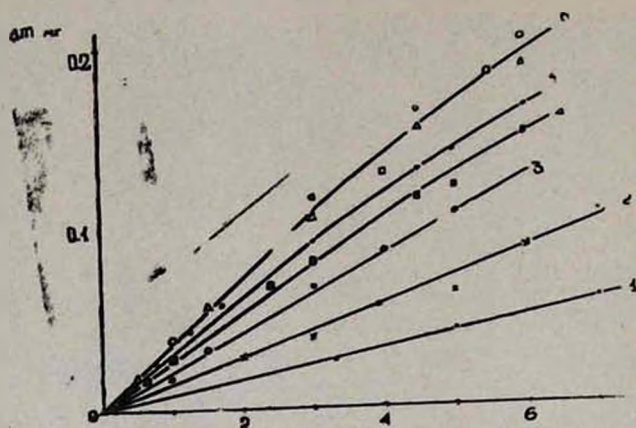


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия ниобия с силаном при  $P=0.4$  торр: 1.  $T=950$ ; 2. 1000; 3. 1100; 4. 1200; 5. 1420; 6. 1520–1770° ( $\Delta$  — 1520,  $\circ$  — 1650,  $\square$  — 1770°).

С повышением температуры и давления скорость пиролиза силана увеличивается незначительно. Причем, при относительно низких температурах ( $T < 1100^\circ$ ) скорость пиролиза силана практически не зависит от давления, и лишь при более высоких температурах наблюдается слабая зависимость. На основе кинетических кривых рис. 2 определены значения скоростей пиролиза силана на поверхности дисилицида ниобия на начальной—линейной стадии (табл.).

Таблица  
Кинетические параметры взаимодействия  
ниобия с силаном

| $T, ^\circ\text{C}$ | $V_{\text{раз}} \cdot 10^5, \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ | $V_2^* \cdot 10^3, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$ | $V_1^* \cdot 10^3, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$ |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 950                 | 1,7                                                                      | 1,2                                            | 150                                            |
| 1000                | 2,9                                                                      | 1,7                                            | 280                                            |
| 1100                | 4,3                                                                      | 5                                              | 420                                            |
| 1200                | 6,0                                                                      | 14,3                                           | 670                                            |
| 1420                | 7,2                                                                      | —                                              | 800                                            |
| 1520–1770           | 7,8                                                                      | —                                              | 870                                            |

\* — скорость взаимодействия  $\text{Nb} + \text{SiH}_4$ .

\*\* — скорость взаимодействия  $\text{Nb} + \text{тв. Si}$ .

Сопоставление полученных результатов с результатами работы [6] показывает, что скорости пиролиза силана на поверхности  $\text{NbSi}_2$  и  $\text{TaSi}_2$  отличаются незначительно и близки к скоростям пиролиза  $\text{SiH}_4$  на поверхности кремния.

Температурная зависимость скорости пиролиза силана на поверхности фазы  $\text{NbSi}_2$  ( $V_{\text{раз.}}$ ) приведена на рис. 3. Из рис. 2 и 3 видно, что скорость пиролиза силана на поверхности  $\text{NbSi}_2$  при  $T > 1200^\circ$  практически не зависит от температуры. Аналогичная зависимость наблюдалась и в работе [7] для скорости гетерогенного пиролиза силана на поверхности кремния при  $T > 1000^\circ$ .

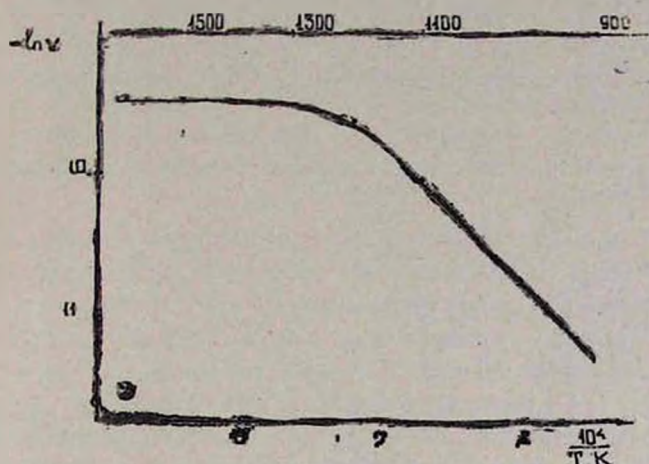


Рис. 3. Температурная зависимость скорости пиролиза силана на поверхности  $\text{NbSi}_2$ .

Для температурного интервала  $T = 950 - 1200^\circ$  получено следующее выражение:

$$V_{\text{раз.}} = 6,65 \cdot 10^{-2} \exp(-20000/RT), \text{ г/см}^2 \cdot \text{с.}$$

Так как при  $t < t_*$  единственным продуктом взаимодействия является  $\text{NbSi}_2$ , то скорость его роста однозначно определяется скоростью пиролиза газа на его поверхности и также описывается линейным законом—кинетический режим роста силицидного слоя (рис. 4). Ввиду небольших размеров значения толщин слоя  $\text{NbSi}_2$  уточнены и скорректированы исходя из привеса образцов.

Следует отметить, что при силицировании ниобия в парах кремния для начальной—линейной стадии процесса в температурном интервале  $T = 1200 - 1350^\circ$  получено  $E = 13 \text{ ккал/моль}$  [3], что, по мнению авторов, определяется в основном температурными зависимостями равновесной поверхностной концентрации кремния и константами скорости гетерогенных химических реакций, протекающих на межфазных границах.

После формирования сплошного кремниевого слоя на поверхности нити скорость роста слоя  $\text{NbSi}_2$  значительно уменьшается, хотя скорости пиролиза силана на поверхности  $\text{NbSi}_2$  и кремния практически одинаковы.

Для детального исследования этого явления часть ниобиевых образцов предварительно покрывалась сплошным слоем кремния и далее без извлечения из реакционной ячейки нагревалась в инертной среде или при пониженном давлении силана ( $P < 0,2 \text{ торр}$ ). Результаты этих

опытов (табл.) показали, что при этом скорость роста силицидного слоя ( $V_2$ ) на 1—2 порядка меньше скорости силицирования из газовой фазы ( $V_1$ ). Это обусловлено тем, что при наличии слоя свободного кремния на поверхности происходит смена механизма взаимодействия. А именно, если при  $t < t_0$  имеет место взаимодействие по механизму ТВ.+ГАЗ, то при наличии свободного кремния на поверхности прекращается прямой доступ газа к поверхности металла и имеет место взаимодействие по механизму ТВ.+ТВ., при котором существенно уменьшается скорость подачи кремния к поверхности  $\text{NbSi}_2$ . В этих условиях реализуются более низкие скорости силицирования.

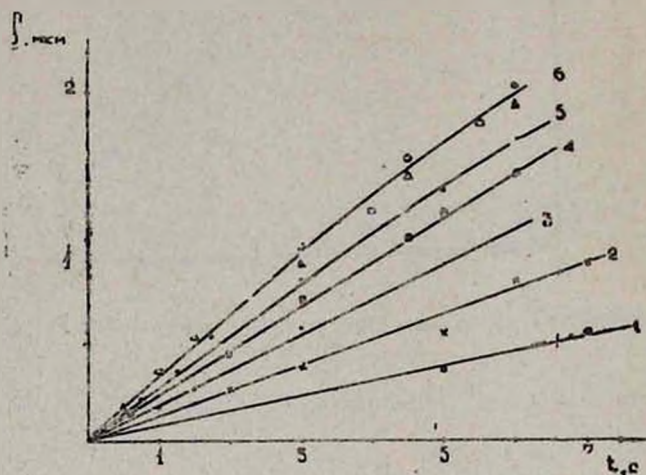


Рис. 4 Кинетические кривые роста слоя  $\text{NbSi}_2$  при  $P = 0,4 \text{ мм рт.ст.}$ :  
1.  $T = 950$ , 2. 1000, 3. 1100, 4. 1200, 5. 1420, 6. 1520—1700 ( $\Delta$  — 1520,  $\circ$  — 1650,  $\square$  — 1700).

Все изложенное имеет место при  $T < T_{\text{пл. Si}}$ . При  $T > T_{\text{пл. Si}}$  ( $T > 1420^\circ$ ) на начальных этапах процесса, когда еще нет отжигания избытка жидкого кремния на поверхности образца, взаимодействие протекает, как и в случае  $T < T_{\text{пл. Si}}$ , по механизму ТВ.+газ, а кинетика силицирования описывается линейным законом. При длительном же реагировании на поверхности образца появляется избыток кремния и дальнейшее взаимодействие продолжается по механизму ТВ.+жидк. В данном случае также образуется только фаза  $\text{NbSi}_2$ , которая после появления избытка жидкого кремния на поверхности образца начинает растворяться в ней с образованием эвтектического расплава  $\text{NbSi}_2$ —Si. Этот процесс продолжается до тех пор, пока последний не окажется насыщенным дисилицидом ниобия. При достижении этого состояния, с одной стороны, начинается рекристаллизация  $\text{NbSi}_2$  из расплава в объеме (рис. 1, см. 6), а с другой—часть вновь образовавшейся  $\text{NbSi}_2$  не переходит в расплав, а формирует сплошной слой (см. 7), тем самым блокируя поверхность металла от жидкой фазы. Дальнейшее взаимодействие продолжается уже по ме-

ханизму реакционной диффузии, при котором кремний поступает из расплава, обеспечивая реализацию диффузионного режима силицирования. При взаимодействии в этом режиме также не установлено формирование других силицидных фаз ниобия, как это имеет место в случае силицирования молибдена в аналогичной ситуации [8].

Следует отметить, что процесс рекристаллизации фазы  $\text{NbSi}_2$  из расплава в объеме может происходить наряду с насыщением расплава при температуре эксперимента, также и с охлаждением системы при прерывании опытов для проведения металлографических анализов. Однако формирование сплошного слоя  $\text{NbSi}_2$  на границе раздела металл-расплав уже однозначно свидетельствует о том, что процесс рекристаллизации протекает также и при высокой температуре ( $T > T_{\text{пл. Si}}$ ).

Таким образом, установлено, что при реализации в условиях проведения настоящих исследований трех возможных схем взаимодействия (ТВ.+газ, тв.+тв., тв.+жидк.) и временах реагирования до нескольких минут, образуется только дисилицидная фаза  $\text{NbSi}_2$ , рост которой на начальных этапах взаимодействия протекает в кинетическом режиме и описывается линейным законом.

Наличие свободного кремния на поверхности нити по-разному влияет на скорость силицирования в зависимости от того  $T < T_{\text{пл. Si}}$  или  $T > T_{\text{пл. Si}}$ . При  $T < T_{\text{пл. Si}}$  скорость силицирования существенно падает по сравнению с силицированием из газовой фазы, тогда как при  $T > T_{\text{пл. Si}}$  происходит смена механизма взаимодействия, а также формирование слоя фазы  $\text{NbSi}$  путем рекристаллизации из эвтектического расплава.

## ՆԻՈՐԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻՑԻԴԱՅՐԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՍԻԼԱՆԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Վ. ԴԱՐԱՂՅԱՆ, Հ. Ա. ԶԱՏԻՅԱՆ և Ս. Ի. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված են նիոբիումի սիլիցիդացման կինետիկական օրինաչափությունները նոսրացված սիլանի միջավայրում ( $P_{\text{SiH}} = 0,2-2$  մմ սնդսյան)  $T = 800-1800^\circ$  շերմաստիճանային տիրույթում: Պարզվել է, որ նշված պայմաններում փոխազդեցության արգասիք հանդիսացող միակ սիլիցիդային ֆազը դա  $\text{NbSi}_2$  ֆազն է, որի շերտի աճը, մետաղի մակերևույթին ազատ սիլիցիումի բացակայության պայմաններում, նկարագրվում է գծային օրենքով: Յուրյց է տրված, որ նշված ֆազի մակերևույթին սիլանի քայքայման արագությունը  $T > 1200^\circ$  տիրույթում գործնականում անկախ է շերմաստիճանից, իսկ ավելի ցածր շերմաստիճաններում (մինչև  $950^\circ$ ) բնութագրվում է 20 կկալ/մոլ ակտիվացման էներգիայով:

Մետաղի մակերևույթին ազատ պինդ սիլիցիումի առկայության դեպքում նիոբիումի սիլիցիդացման արագությունը 5—200 անգամ դիջում է մետաղ+գազ փոխազդեցության դեպքում սիլիցիդացման արագությանը:

# THE REGULARITIES OF NIOBIUM SILICONIZING IN SILANE MEDIUM

A. V. DABAGHIAN, H. A. CHATILIAN and S. L. KHARATIAN

Kinetic regularities of niobium siliconizing in medium of rarefied silane at  $T=800-1800^{\circ}\text{C}$  and  $P_{\text{SiH}_4} = 0,2-2 \text{ torr}$  have been studied. It has been shown that only  $\text{NbSi}_2$  phase is formed and grown under the conditions pointed out. The growth of the latter in absence of free silicon excess on surface of the sample is described by the linear law. The rate heterogeneous pyrolysis on surface of the phase at  $T > 1200^{\circ}\text{C}$  is practically independent on a temperature, and at lower temperatures (up to  $960^{\circ}\text{C}$ ) is characterized by value of activation energy equal to  $20 \text{ kCal/mol}$ . In the presence of free silicon on surface of the sample at  $T < T_{\text{meit}}^{\text{Si}}$ , the rate of niobium siliconizing (interaction by solid + solid mechanism) is considerably lower (50–200 times) than that on interaction by solid + gas mechanism.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. Е., Глушко П. И., Дорохов В. И., Татаринцев Н. И., Полтавцев Н. С. — Высокотемпературные покрытия, М.—Л., Наука, 1967, с. 68.
2. Зарубина Е. Л., Лашко Н. Ф., Платонова А. Ф., Соколов А. Н. — Там же, с. 73.
3. Эмид В. И., Ковтун Н. В. — Защитные покрытия на металлах, 1978, вып. 12, с. 5.
4. Саркисян А. Р. — Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов переходных металлов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1980, с. 115.
5. Мержанов А. Г., Григорьев Ю. М., Харатян С. Л., Машкинов Л. Б., Варданян Ж. С. — ФГВ, 1975, № 4, с. 563.
6. Харатян С. Л., Воскерчян Г. А., Асатрян К. В., Мержанов А. Г. — Хим. физика, 1988, т. 7, № 12, с. 1713.
7. Азатян Т. С., Садян А. М., Харатян С. Л. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 45.
8. Харатян С. Л., Воскерчян Г. А., Мержанов А. Г. — ДАН СССР, 1991, т. 316, № 2, с. 415.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1–2, стр. 10–17 (1992)

УДК 536.2(076.8)

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В. П. ПЕТРОСЯН, С. П. ПОГОСЯН и А. В. ДЖАНБАРЯНЦ

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VI 1990

В работе рассматривается механизм теплопроводности вещества, находящегося в жидком и газообразном состояниях. Представлено уравнение состояния, приводящее к опытно наблюдаемым закономерностям изменения свойств реальных газов. Рис. 4, библи. ссылок 5.

Природа процесса теплопроводности вещества мало изучена [1, 2]. Отсутствуют какие-либо аналитические выражения для коэффи-