

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №2, 2010 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.45:536.627:541.115:[546.77+546.281]

ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В МИКРО-НАНОРАЗМЕРНОЙ ДИФФУЗИОННОЙ ПАРЕ Mo/Si

М. А. АГАЯН<sup>1,2</sup>, А. А. ЧАТИЛЯН<sup>2</sup> и С. Л. ХАРАТЯН<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1

<sup>2</sup> Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения  
Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2  
Email: suren@ichph.sci.am, suren@ysu.am

Поступило 10 V 2010

Изучены макрокинетические особенности механизма взаимодействия молибдена с кремнием в существенно неизотермических условиях на уровне одиночной частицы металла, покрытой слоем кремния (диффузионная пара Mo/Si). Исследования проводились в температурно-временной области развития процесса ( $T=1000-1600^{\circ}\text{C}$ ,  $t=0.01-3$  с), сопоставимой с условиями синтеза дисилицида молибдена в режиме горения. Измерены скорости химического тепловыделения и изучены основные закономерности фазо- и структурообразования в зависимости от толщины кремниевого слоя и скорости нагрева образцов с использованием электротермографического метода. Показано, что в зависимости от толщины слоя кремния регистрируется одно- или двухстадийное тепловыделение, обусловленное различными схемами взаимодействия реагентов: Mo (тв.) + Si (тв.) при  $T < T_{пл}^{Si}$  и Mo (тв.) + Si (ж) при  $T > T_{пл}^{Si}$ .

Рис. 13, табл. 1, библиограф. ссылок 47.

Благодаря технологически важным характеристикам силициды переходных металлов широко применяются как высокотемпературные материалы в микроэлектронике, аэрокосмической технике, катализе и т.д. В частности, дисилицид молибдена признан одним из лучших высокотемпературных материалов, благодаря высокой точке плавления ( $2020^{\circ}\text{C}$ ), низкой плотности ( $6.24$  г/см<sup>3</sup>), сопротивлению к высокотемпературному окислению даже в высокоагрессивных средах (благодаря формиро-

ванию на поверхности защитной пленки SiO<sub>2</sub>), металлическому характеру тепло- и электропроводности и т.п. [1-4].

Существует ряд технологических подходов для получения дисилицида молибдена. Традиционно силициды получали методом дуговой плавки [5-6] или силицированием порошка молибдена в электрических печах (печной синтез). Оба этих процесса энергоемкие и требуют длительного времени для получения качественных продуктов. Среди новых методов наиболее известны механохимический синтез [7-9], реакционное спекание [10], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (сокращенно СВС процесс) [11-13]. В последнее время СВС привлекает наибольший интерес благодаря высокому энергосбережению, простоте процесса, низкой себестоимости, продуктивности, возможности синтеза чистых материалов благодаря эффекту самоочистки [14,15] и т.д. СВС процесс основан на использовании тепла самой химической реакции для поддержания ее протекания при высоких температурах в режиме самораспространения. Для этого достаточно только инициировать экзотермическую реакцию небольшим внешним тепловым импульсом.

Образование дисилицида молибдена характеризуется высоким тепловым эффектом ( $\Delta H = -130 \text{ кДж/моль}$ ) и соответственно высокой адиабатической температурой горения стехиометрической смеси (Mo+2Si), равной 1650°C. Последняя обеспечивает высокую скорость процесса. Синтез дисилицида молибдена методом СВС был исследован в ряде работ [15-24]. В результате были установлены основные закономерности горения и формирования химического и фазового составов конечных продуктов.

Однако следует отметить, что, несмотря на множество преимуществ СВС процесса, из-за экстремальных условий протекания реакции (высокие скорости и высокие температуры) порой становится затруднительным ее контролировать. Для решения данного вопроса важно установление истинного механизма процесса в реальных условиях его протекания. Было предложено несколько моделей формирования силицидных фаз в процессе СВ синтеза, включая реакционную диффузию [15,19,25], растворение металла в жидком кремнии с дальнейшей кристаллизацией MoSi<sub>2</sub> из пересыщенного расплава [19,26]. Однако некоторые важные аспекты механизма процесса до сих пор остаются не выясненными.

Много работ посвящено изучению реакционной диффузии и кинетики роста силицидных фаз в изотермических условиях на модельных системах [27-38]. Последние обычно представляют собой диффузионные пары Mo/Si, Mo/MoSi<sub>2</sub> или Mo/Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В результате были выявлены основные закономерности фазообразования в изотермических условиях и определены коэффициенты диффузии кремния в силицидных фазах молибдена.

В работе [39] исследована кинетика тепловыделения при нагреве диффузионной пары Mo/Si в неизотермических условиях в зависимости от толщины кремниевого

слоя ( $\delta_{Si}$ ), осажденного на поверхности молибденовой нити диаметром 100 мкм. Исследования проводились при  $\delta_{Si}=0.25-5.0$  мкм. Было установлено, что во всем исследованном диапазоне  $\delta_{Si}$  уменьшение толщины слоя кремния приводит к существенному увеличению скорости химического тепловыделения, наблюдаемого сразу после плавления кремния. Данному явлению до сих пор не дано исчерпывающего объяснения. Остается открытым также вопрос, чем ограничена эта скорость и насколько она может расти при дальнейшем уменьшении толщины слоя кремния. Кроме того, в литературе не уделено должного внимания также стадии взаимодействия кремния с молибденом, имеющей место при температурах ниже точки плавления кремния и проявляющейся особенно отчетливо при высоких скоростях нагрева образцов и малых толщинах слоя кремния.

Целью настоящей работы являлось изучение макрокинетических особенностей механизма взаимодействия молибдена с кремнием в существенно неизотермических условиях на уровне одиночной частицы металла, покрытой слоем кремния, в широком, ранее не изученном диапазоне толщины кремниевого слоя с использованием оригинального электротермографического метода. Данный подход позволяет проводить прямые безынерционные *in situ* измерения скорости химического тепловыделения, а также следить за фазо- и структурообразованием в реальной температурно-временной области развития процесса, сопоставимой с условиями синтеза дисилицида молибдена в режиме горения.

Нужно отметить, что толщина слоя кремния на частице Mo в данном случае имеет двоякий смысл: с одной стороны, она характеризует Si/Mo отношение, а с другой – моделирует тот размер частицы металла, которому соответствует та или иная стехиометрия образовавшегося продукта Mo-Si, в частности Mo:Si=1:2, при полном превращении реагентов. В данной работе исследования проводились преимущественно в диапазоне изменения толщины слоя кремния  $0.01 \leq \delta_{Si} \leq 1$  мкм, охватывающего также наноразмерную область частиц металла. Для зависимости толщины слоя кремния от радиуса сферической частицы Mo ( $r_{Mo}$ ), соответствующей ее полному превращению в однофазную MoSi<sub>2</sub>, легко можно вывести следующее выражение:

$$\delta_{Si} = r_{Mo} [(2M_{Si}/M_{Mo}) \cdot (\rho_{Mo}/\rho_{Si}) + 1]^{1/3} - r_{Mo}, \quad (1)$$

где  $M_{Si}$ ,  $\rho_{Si}$  и  $M_{Mo}$ ,  $\rho_{Mo}$  – атомный вес и плотность кремния и молибдена, соответственно.

## Экспериментальная часть

Исследования проводились электротермографическим методом [40] на быстродействующей сканирующей электротермографической установке (БСЭТ) [41,42], подключенной к персональному компьютеру. В опытах образцы, представляющие собой Мо-нити (99.97 %, ESPI Metals) диаметром 100 мкм и рабочей длиной 8.5 см, покрытые слоем кремния различной толщины, нагревались прямым пропусканием постоянного электрического тока. Компьютерный контроль обеспечивал проведение опытов по заранее заданному температурному режиму, а также непрерывный и автоматический сбор и обработку экспериментальных данных (температура нити, электрическая мощность, выделяемая на нити, электросопротивление нити).

Перед опытом Мо-нити подвергались рекристаллизационному отжигу в вакууме ( $P < 10^{-3}$  Торр) при  $T = 1500^\circ\text{C}$  длительностью 10 с. После такой вакуумной термообработки холодное электросопротивление нити ( $R_{20}$ ) соответствует минимальному табличному значению. Измерения температуры нити проводились с помощью термостатированных кремниевых солнечных элементов (с постоянной времени  $10^{-5}$  с) с использованием ИК-фильтров. Для калибровки фотодатчиков использовалась известная зависимость электросопротивления Мо-нити от температуры. Ошибка измерения температуры не превышала 1%.

Приготовление Si/Mo диффузионных пар проводилось нагревом Мо-нитей в среде разбавленного силана (4%  $\text{SiH}_4 + 96\%$  Ar) при  $P_{\text{SiH}_4} = 2$  Торр и  $T = 600^\circ\text{C}$ . Гетерогенный распад силана на поверхности нити обеспечивал строго контролируруемую и измеряемую скорость осаждения кремния. Типичные микрофотографии поверхности Мо-нитей до и после осаждения слоя кремния показаны на рис.1. Выбранные условия позволили получить относительно однородные кремниевые покрытия на поверхности Мо без заметного взаимодействия с металлической основой. Последнее подтверждалось металлографическим и электронно-микроскопическим исследованиями.

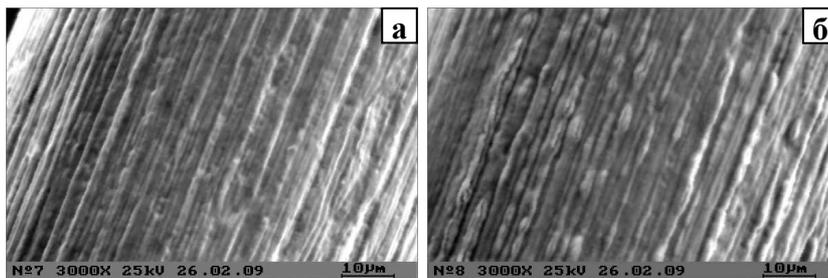


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности молибденовых нитей: а – исходная Мо-нить, б – покрытая слоем кремния  $\delta_{\text{Si}} = 0.2$  мкм.

В данном исследовании диффузионные пары Si/Мо толщиной слоя кремния от 0.01 до 1 мкм (в некоторых экспериментах до 3-5 мкм) нагревались в атмосфере гелия при PHe=600 Торр с постоянной скоростью (линейный нагрев:  $V_n = 4.103 \div 75.103$  о/с) до температуры 1600°С, которая далее поддерживалась постоянной. Использование гелиевой среды обеспечивало максимальную скорость теплоотвода, тем самым позволяя измерять более высокие значения скорости химического тепловыделения. При более низких уровнях теплопотерь (например, в атмосфере Ar) часто имело место отклонение температуры от предварительно заданного пути, и возникали перегревы образцов [39].

Для того, чтобы проследить за фазовым и структурным превращениями, образцы с относительно толстым слоем кремния ( $\delta Si=1$  мкм) были закалены на различных стадиях развития процесса путем автоматического отключения электронагрева. Последнее обеспечивало среднюю скорость закалки, равную  $V_z=25000$ о/с в температурном интервале от  $T_{max}=1600$  до 1000°С. Микроструктура силицидных фаз исследовалась с использованием оптической (Jenavert, Carl Zeiss Jena) и сканирующей электронной микроскопии (BS-300, Tesla, CZE, а также FESEM S-4700, Hitachi, Japan). Идентификация фаз была сделана с помощью рентгеноспектрального микроанализа (energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS: System SIX Mod. 300, Thermo NORAN Corp., USA)). Для исследования поперечного сечения нитей были приготовлены металлографические микрошлифы. Последние подвергались тщательной шлифовке алмазными пастами марки АСМ с разной величиной зерна. Изучение микроструктуры и измерение толщин силицидных слоев проводились после окончательной шлифовки алмазной пастой АСМ1/0 и травления свежеприготовленным реактивом Мураками (15 г  $K_3Fe(CN)_6$ , 2 г NaOH, 100 мл дистиллированной воды) в течение 2-5 с.

**Измерение скорости химического тепловыделения.** Главным достоинством применяемого подхода является возможность измерения *in situ* скорости химического тепловыделения ( $dq/dt$ ) и определения вида кинетической функции в рамках одного эксперимента (одного образца) для произвольного температурного режима взаимодействия.

Скорость химического тепловыделения определяется с использованием уравнения теплового баланса как разность электрических мощностей, выделяемых на нити при первом – реакционном ( $P_1(t)$ ), и втором – инертном ( $P_2(t)$ ), нагревах (с одинаковым температурно-временным режимом).

При первом нагреве (с химическим тепловыделением):

$$c_p \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = P_1(t) + \left(\frac{dq}{dt}\right) - h(T) \quad (1)$$

При втором нагреве (после завершения реакции:  $dq/dt=0$ ):

$$c_p \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = P_2(t) - h(T) \quad (2)$$

Для скорости химического тепловыделения имеем:

$$\frac{dq}{dt} = P_2(t) - P_1(t). \quad (3)$$

Уравнение 3 верно как в изотермическом, так и неизотермическом режимах взаимодействия. В уравнениях 1-3 приняты следующие обозначения:  $h(T)$  – уровень теплопотерь с поверхности нити в окружающую среду,  $c$ ,  $\Delta$ ,  $r_0$  – удельная теплоемкость, плотность и радиус нити, соответственно.

### Результаты экспериментов

На рис. 2 представлена типичная зависимость скорости тепловыделения от времени, полученная при нагреве Мо-нити, покрытой слоем кремния толщиной  $\delta_{Si} = 0.1$  мкм, со скоростью  $V_n = 13 \times 10^3$  о/с. Как видно из рисунка, можно выделить три характерные области:

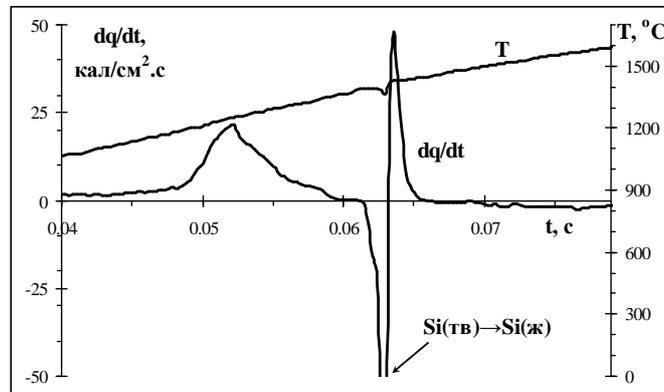


Рис. 2. Зависимости температуры ( $T$ ) и скорости химического тепловыделения ( $dq/dt$ ) от времени при линейном нагреве Мо/Si пары:  $\delta_{Si} = 0.1$  мкм,  $V_n = 13 \times 10^3$  о/с,  $T_{\max} = 1600^\circ\text{C}$ .

I – при температурах ниже температуры плавления кремния ( $T_{\text{пл}}^{Si} = 1410^\circ\text{C}$ ), а именно, в области  $T = 1150\text{--}1350^\circ\text{C}$  взаимодействие протекает по схеме  $Mo(тв.) + Si(тв.)$  и характеризуется положительным тепловыделением со следующими параметрами: длительность  $\Delta t_1$ , максимальная скорость тепловыделения  $V_{1\max}$  при температуре  $T_{1\max}$  (зона I).

II – взаимодействие по схеме  $Mo(тв.) + Si(ж.)$ , которое начинается сразу после плавления кремния. Эту зону можно характеризовать длительностью тепловыделения  $\Delta t_2$ , максимальной скоростью тепловыделения  $V_{2\max}$  при температуре  $T_{2\max}$  (зона II). Дополнительные эксперименты с закалкой процесса путем выключения электронагрева на различных этапах развития процесса показали, что конец реакции с ин-

тенсивным тепловыделением соответствует моменту полного израсходования кремния.

III – относительно узкая и сильно отрицательная область функции тепловыделения между зонами I и II соответствует плавлению кремния. Глубина эндотермической стадии порой доходит до нескольких сот  $\text{кал}/\text{см}^2\cdot\text{с}$ . Очевидно, что реакция молибдена с кремнием интенсивно протекает и в этой стадии, однако из-за экранирующего действия сильноэндотермической стадии плавления кремния она четко не проявляется и невозможно измерить скорость процесса. Длительность этой стадии ( $\Delta t_{\text{пл.}} \sim 0.1-7 \text{ мс}$ ) тем больше, чем толще слой кремния: она практически линейно зависит от  $\delta_{\text{Si}}$  и существенно слабо от скорости нагрева (рис. 3). Роль этой стадии и ее возможное влияние на закономерности тепловыделения будет обсуждена позже.

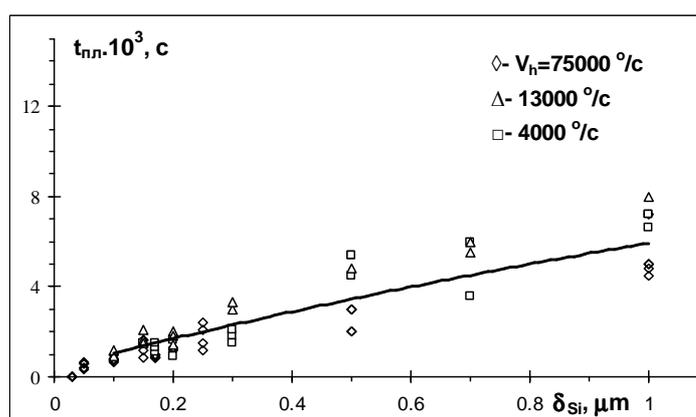


Рис. 3. Зависимость длительности плавления кремния от толщины слоя кремния при различных скоростях нагрева образцов.

Отметим, что вид функции тепловыделения, в частности, относительные интенсивности процесса в указанных двух стадиях, а также закономерности структурообразования существенно зависят от толщины слоя кремния и в меньшей мере – от скорости нагрева образцов. Рассмотрим влияние этих параметров на развитие процесса подробнее.

## 1. Закономерности тепловыделения

**1.1. Влияние толщины слоя кремния.** Влияние толщины слоя кремния на закономерности химического тепловыделения при взаимодействии молибдена с кремнием изучалось при линейном нагреве образцов с различными скоростями нагрева ( $V_n = (4 \times 75) \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Для этой цели использовались Si/Mo-пары с толщиной слоя кремния от 0.01 до 1 мкм.

На рис. 4а-г приведены кривые функции тепловыделения, полученные при нагреве Mo-нитей, покрытых слоем кремния различной толщины ( $\delta_{\text{Si}} = 0.03; 0.05; 0.3 \text{ и } 0.7$

мкм), со скоростью нагрева  $V_H=13 \times 10^3$  о/с в атмосфере гелия,  $P_{He}=600$  Торр. Отметим, что область толщин слоев кремния  $\delta_{Si}<0.25$  мкм, которая представляет наибольший интерес с точки зрения механизма силицирования субмикронных и наноразмерных частиц металла, исследуется впервые в данной работе. Можно отметить следующие характерные особенности процесса.

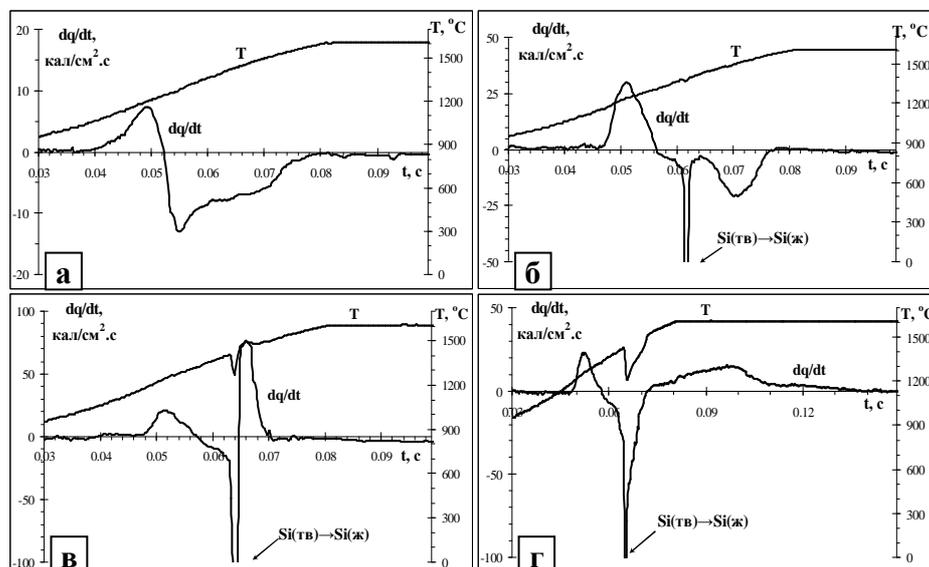


Рис. 4. Зависимости температуры ( $T$ ) и скорости химического тепловыделения ( $dq/dt$ ) от времени при линейном нагреве Mo/Si-пары с различной толщиной слоя кремния: а –  $\delta_{Si}=0.03$ ; б –  $0.05$ ; в –  $0.3$  и г –  $0.7$  мкм.  $V_H=13 \times 10^3$  о/с,  $T_{max}=1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{He}=600$  Торр.

Прежде всего, заметим, что в случае достаточно тонких слоев кремния ( $\delta_{Si}=0.03$  мкм, рис. 4а, и  $0.05$  мкм, рис. 4б) зарегистрирована только одна положительная область функции тепловыделения, которая проявляется до достижения температуры плавления кремния. При этом появившаяся вслед за ней первая узкая отрицательная область  $dq/dt$  при  $\delta_{Si}=0.05$  мкм соответствует плавлению кремния (на что указывает провал температуры на кривой  $T(t)$  вблизи  $T_{пл}^{Si}$ , рис. 4б). Описанное явление обусловлено полным расходом кремния уже на первой стадии процесса (рис. 4а), либо реакция заканчивается в процессе плавления оставшейся части кремния (рис. 4б). Природа другой отрицательной области функции тепловыделения на рис. 4а,б будет обсуждена в разделе 2 (закономерности фазо- и структурообразования).

При превышении толщины слоя кремния ( $\delta_{Si}>0.05$  мкм) появляется вторая стадия тепловыделения (рис. 4в,г): реакция молибдена с остаточным кремнием продолжается при температуре выше температуры плавления кремния. Видно, что с повышением толщины слоя кремния местоположение зоны тепловыделения II сдвигается к области с постоянной температурой ( $T_{max}=1600^\circ\text{C}$ ). Кроме того, изменение  $\delta_{Si}$  силь-

но влияет на абсолютное значение максимальной скорости  $V_{2\text{макс}}$  и на длительность тепловыделения в этой стадии.

Примечательно, что в определенной области толщин слоя кремния ( $\delta_{\text{Si}}=0.2-0.3$  *мкм*) скорость тепловыделения на второй стадии настолько повышается, что превышает уровень теплопотерь даже в среде гелия. В результате этого наступает перегрев образца и отклонение температуры от заданного пути (рис. 4в).

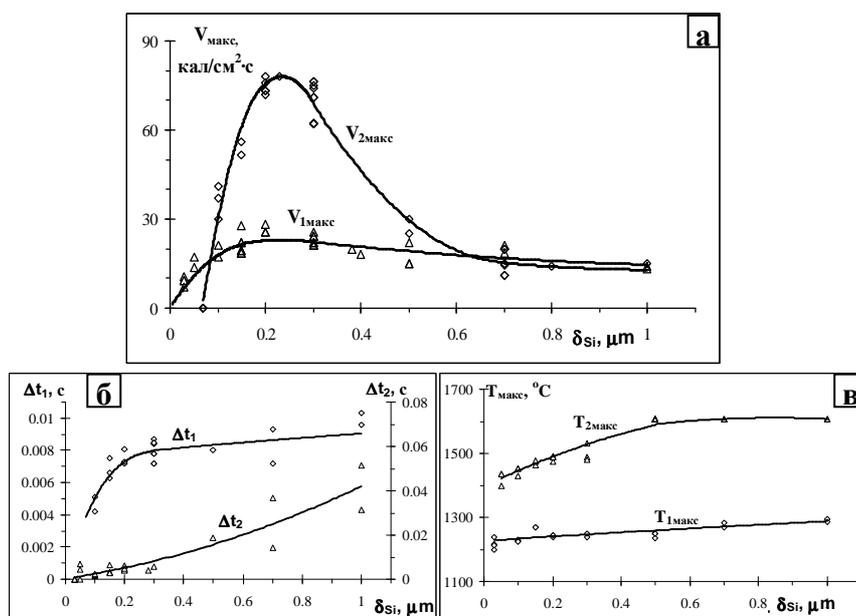


Рис. 5. Влияние толщины слоя кремния на: а – максимальные скорости тепловыделения на I ( $V_{1\text{макс}}$ ) и II ( $V_{2\text{макс}}$ ) стадиях, б – длительности тепловыделения в I ( $\Delta t_1$ ) и II зоне ( $\Delta t_2$ ), в – на  $T_{1\text{макс}}$  и  $T_{2\text{макс}}$ .  $T_{\text{макс}}=1600^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{н}}=13.000$   $\%/\text{с}$ .

На рис. 5а-в представлены зависимости основных параметров реакции, а именно, максимальных значений скоростей тепловыделения на первой и второй стадиях ( $V_{1\text{макс}}$  и  $V_{2\text{макс}}$ ), длительности тепловыделения в I ( $\Delta t_1$ ) и II зонах ( $\Delta t_2$ ), а также значения температур, соответствующие максимальным скоростям тепловыделения  $T_{1\text{макс}}$  и  $T_{2\text{макс}}$  от  $\delta_{\text{Si}}$ . Как видно, изменение толщины слоя кремния сильно влияет на  $V_{2\text{макс}}$  (рис. 5а) и на  $\Delta t_2$  (рис. 5б). В области относительно толстых слоев кремния ( $\delta_{\text{Si}}=0.25\div 1.0$  (3.0) *мкм*), аналогично [39], наблюдается значительный рост  $V_{2\text{макс}}$  с уменьшением  $\delta_{\text{Si}}$  (рис. 5а). Так, уменьшение толщины кремниевого слоя от 1.0 до 0.3 *мкм* (при  $V_{\text{н}}=13\times 10^3$   $\%/\text{с}$ ) приводит к 3-4-кратному повышению максимальной скорости  $V_{2\text{макс}}$ , несмотря на более высокую среднюю температуру протекания реакции для случаев с более толстыми слоями кремния. При  $\delta_{\text{Si}}=0.25-0.3$  *мкм* наступает мак-

симум на зависимости  $V_{2\text{макс}}$  от  $\delta_{\text{Si}}$  (рис. 5а): дальнейшее уменьшение  $\delta_{\text{Si}}$  приводит к понижению скорости тепловыделения, т. к. максимум тепловыделения наступает при более низкой температуре  $T_{2\text{макс}}$ , ближе к температуре плавления кремния ( $T_{\text{пл}}^{\text{Si}} < T_{2\text{макс}} < T_{\text{макс}} = 1600^\circ\text{C}$ ). При  $\delta_{\text{Si}}(0.05 \text{ мкм})$ , как уже было отмечено выше, вторая стадия тепловыделения вовсе отсутствует, т.е.  $V_{2\text{макс}}=0$  (рис. 4а,б и рис. 5а).

Относительно зависимостей параметров первой стадии тепловыделения можно отметить, что все они слабо зависят от  $\delta_{\text{Si}}$  (рис. 5а-в). Заметим, однако, что, если  $\Delta t_1$  и  $T_{1\text{макс}}$  проявляют тенденцию к росту при увеличении  $\Pi_{\text{Si}}$ , то зависимость  $V_{1\text{макс}}$  от  $\delta_{\text{Si}}$ , подобно зависимости  $V_{2\text{макс}}$  от  $\delta_{\text{Si}}$ , имеет слабовыраженный максимум при  $\delta_{\text{Si}}=0.2-0.4 \text{ мкм}$ .

**1.2. Влияние скорости нагрева.** Другим важным параметром, который наряду с толщиной слоя кремния влияет (хотя не так сильно) на кинетику реакции  $\text{Mo}+\text{Si}$ , является скорость нагрева. На рис.6а-в представлены характерные кривые тепловыделения ( $dq/dt$ ), полученные при различных скоростях нагрева ( $V_{\text{н}}=4 \times 10^3, 13 \times 10^3$  и  $75 \times 10^3 \text{ }^\circ/\text{с}$ ) молибденовых нитей с одинаковой толщиной слоя кремния ( $\delta_{\text{Si}}=0.2 \text{ мкм}$ ) до температуры  $T_{\text{макс}}=1600^\circ\text{C}$ . Как видно из рис.6б,в, при высоких скоростях нагрева местоположение зоны реакции II в большей мере сдвигается в область с максимальной (постоянной) температурой. При низких же скоростях нагрева, наоборот, процесс тепловыделения может полностью заканчиваться до достижения максимальной температуры (рис.6а,б).

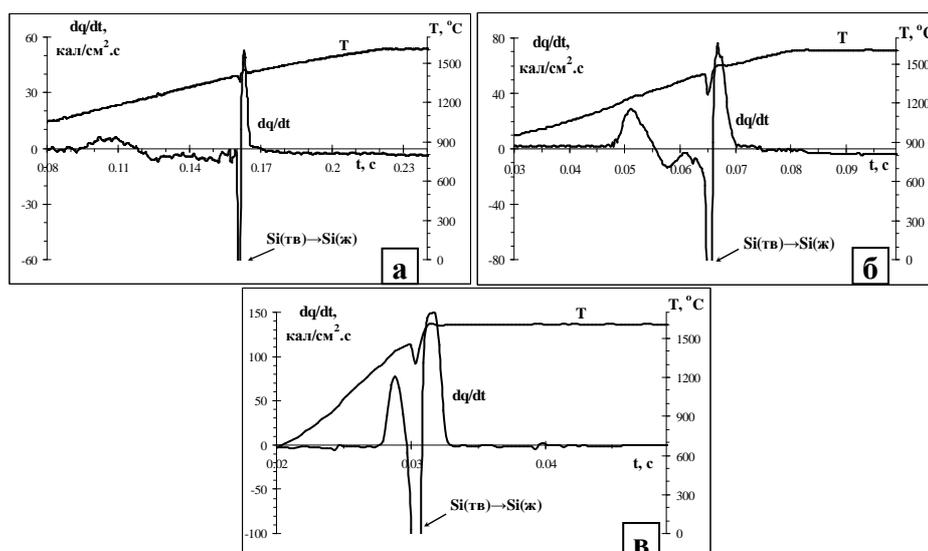


Рис. 6. Зависимости температуры ( $T$ ) и скорости химического тепловыделения ( $dq/dt$ ) от времени при линейном нагреве  $\text{Mo/Si}$ -пары с различными скоростями нагрева: а –  $V_{\text{н}}= 4 \times 10^3$ , б –  $13 \times 10^3$  и в –  $75(10^3 \text{ }^\circ/\text{с})$ . ( $\delta_{\text{Si}}=0.2 \text{ мкм}$ ,  $T_{\text{макс}}=1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{He}}=600 \text{ Торр}$ ).

Кроме того, общей тенденцией является повышение максимальных скоростей химического тепловыделения в обеих стадиях при повышении скорости нагрева, независимо от толщины слоя кремния (рис. 6а-в и рис. 7а,б). Например, для относительно тонких слоев кремния ( $\delta_{Si}=0.1-0,3$  мкм) повышение скорости нагрева с  $4 \times 10^3$  до  $75 \times 10^3$  °/с приводит к более чем 2-4-кратному возрастанию  $V_{2\text{ макс}}$  (рис. 7б) и более чем 10-кратному возрастанию  $V_{1\text{ макс}}$  (рис. 7а).

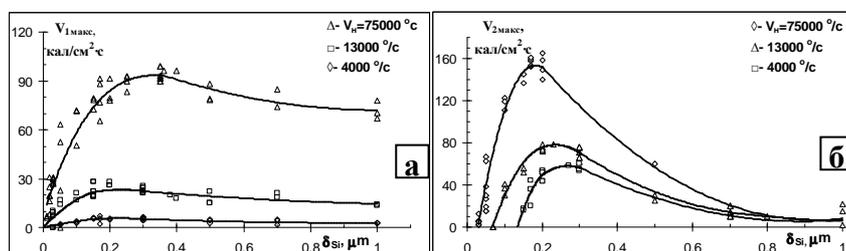


Рис. 7. Влияние скорости нагрева на максимальные скорости химического тепловыделения в зонах I ( $V_{1\text{ макс}}$ ) (а) и II ( $V_{2\text{ макс}}$ ) (б).

Из рис. 7б также следует, что с понижением скорости нагрева образцов наблюдается существенное расширение области по толщине слоя кремния, при котором взаимодействие молибдена с кремнием заканчивается уже на первой стадии, т.е. вторая стадия тепловыделения вообще отсутствует. Так, если при  $V_n=75 \times 10^3$  °/с предельное значение  $\delta_{Si}=0.05$  мкм, а при  $V_n=13 \times 10^3$  °/с – 0.075 мкм, то в случае  $V_n=4 \times 10^3$  °/с оно составляет уже 0.12 мкм.

## 2. Закономерности фазо- и структурообразования

На рис. 1б приведена микрофотография поверхности исходных образцов с толщиной слоя кремния 0,2 мкм. Можно заметить, что поверхность кремния имеет зернистую структуру, причем характерный размер зерен сравним с толщиной слоя. При нагреве этих образцов в инертной среде (гелий) происходит значительное изменение морфологии поверхности, которое четко проявляется на микрофотографиях образцов, закаленных на различных этапах развития процесса.

На рис. 8 и 9 представлены последовательности трансформации микроструктуры поверхности нитей с толщиной слоя кремния 0.2 и 1.0 мкм, соответственно, при их нагреве по термограмме рис.6в ( $V_n=75 \times 10^3$  °/с,  $T_{\text{ макс}}=1600^\circ\text{C}$ ). Можно заметить, что до достижения температуры плавления кремния поверхность нитей не претерпевает существенного изменения (рис. 8а и 9а). При достижении же  $T_{\text{пл}}^{Si}$  кремний плавится, и начальная зернистая структура слоя полностью разрушается (рис. 8б и 9б). Однако при этом появляются новые зерна субмикронных размеров, первичный размер которых никак не связан с толщиной слоя кремния (сравнить рис. 8б и 9б с рис. 8а и 9а). Эти зерна по мере протекания процесса быстро растут, пока весь кремний не прореагирует, и достигают определенных размеров (рис. 8в и 9в-г). Методом локального

рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) установлено, что состав зерен близок к составу фазы  $\text{MoSi}_2$ , а сплошная аморфоподобная матрица представляет собой свободный кремний. Рост зерен  $\text{MoSi}_2$  практически прекращается после полного израсходования кремния (ср. рис. 8г и 9г с рис. 8в и 9д), которое наступает в конце второй зоны тепловыделения (рис.2). Заметим, что при  $V_n=75(10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с})$  конец второй стадии тепловыделения наступает при  $t=0.033 \text{ с}$  ( $\delta_{\text{Si}}=0.2 \text{ мкм}$ ) и  $t=0.16 \text{ с}$  ( $\delta_{\text{Si}}=1.0 \text{ мкм}$ ). При этом конечный размер зерен  $\text{MoSi}_2$  тем больше, чем толще был слой кремния (ср. рис. 8 г и 9д).

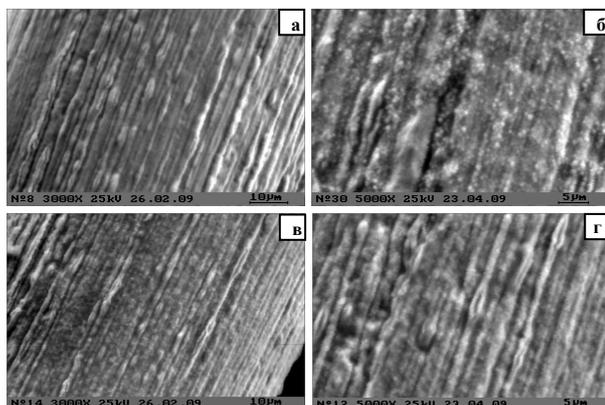


Рис. 8. Микрофотографии поверхностей нитей, закаленных на различных стадиях взаимодействия ( $\delta_{\text{Si}}=0.2 \text{ мкм}$ ,  $V_n=75 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ): (а) – исходная нить и нить, нагретая при  $t_n=0.025 \text{ с}$ ; (б) – 0.03; (в) – 0.035; (г) – 0.1.

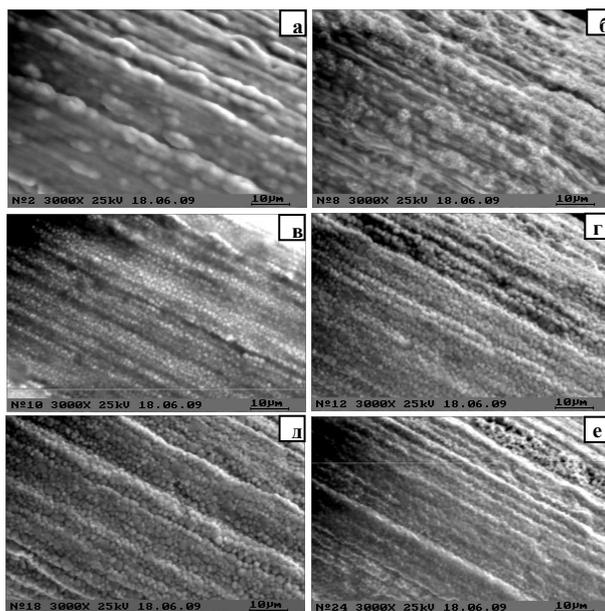


Рис. 9. Микрофотографии поверхностей нитей, закаленных на различных стадиях взаимодействия ( $\delta_{\text{Si}}=1.0 \text{ мкм}$ ,  $V_n=75 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ): (а) – исходная нить и нить, нагретая при  $t_n=0.0285 \text{ с}$ ; (б) – 0.030; (в) – 0.0354; (г) – 0.16; (д) – 0.5; (е) – 10.

Существенные изменения поверхности нитей, наблюдаемые при более продолжительном нагревании образцов, обусловлены последовательными фазовыми превращениями поверхностного слоя:  $\text{MoSi}_2 \delta \text{Mo}_5\text{Si}_3$  (рис. 9е) и далее  $\text{Mo}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Mo}_3\text{Si}$ .

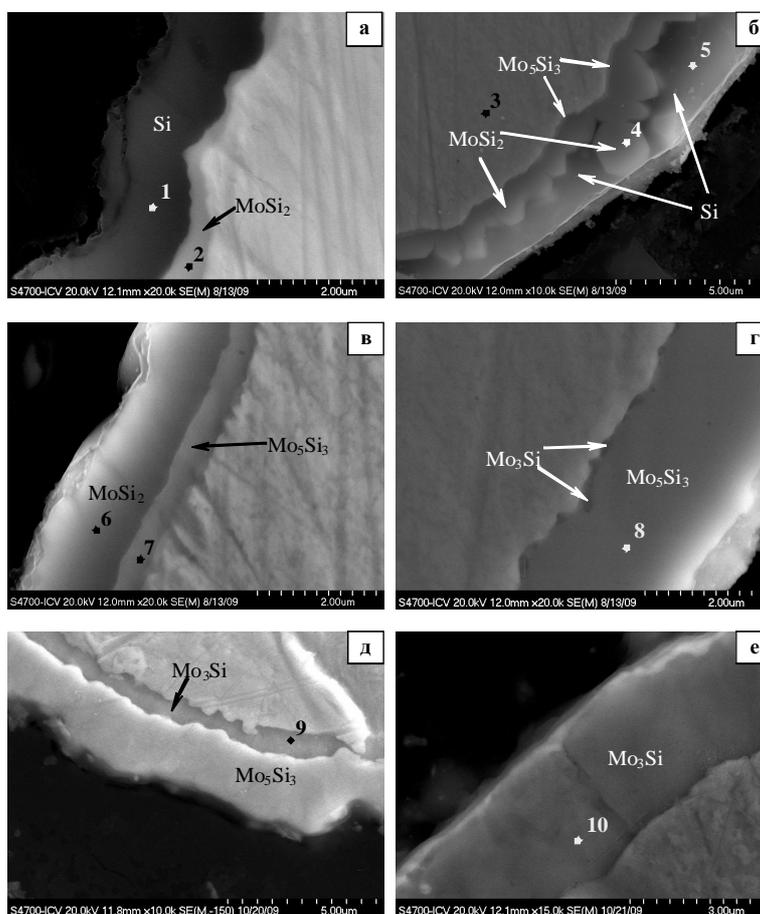


Рис. 10. Микрофотографии фрагментов поперечного сечения Мо-образцов, закаленных на различных стадиях взаимодействия: а –  $t=0.0276$  с, б –  $0.0354$ , в –  $0.2$ , г –  $5.4$ , д –  $10$ , е –  $50$ . ( $\delta_{\text{Si}}=1.0$  мкм,  $V_{\text{H}}=75 \times 10^3$  °/с).

Последовательность формирования и роста фаз при взаимодействии Мо с кремнием показана на рис. 10 в виде микрофотографий поперечного сечения образцов, закаленных при различных временах реагирования Мо-нитей со слоем кремния толщиной  $1$  мкм. При температурах ниже  $T_{\text{пл}}^{\text{Si}}$ , а именно, в области первой зоны тепловыделения, как видно из рис. 10а, наблюдается формирование тонкого, еще не совсем сплошного слоя продукта. Методом ЛРСА показано (рис. 11а, табл.), что состав этой прослойки близок к составу фазы  $\text{MoSi}_2$  (атомное соотношение  $\text{Mo}:\text{Si}=31.6:68.42 \approx 1:2$ ). После достижения температуры плавления кремния наблюдается формирование зерен  $\text{MoSi}_2$  в объеме расплава кремния. На этой стадии

развития процесса эти зерна еще не образуют сплошного слоя  $\text{MoSi}_2$  вокруг  $\text{Mo}$ -нити, но расположены преимущественно в ее непосредственной близости. По мере протекания процесса появляются новые зерна, одновременно происходит рост уже имеющих зерен (рис. 11б) и в результате формируется сплошной слой  $\text{MoSi}_2$ . Заметим, что к этому времени еще имеется избыток свободного, непрореагировавшего кремния, и наряду с основным слоем образуется также достаточно тонкий и компактный слой фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  между металлической сердцевиной и слоем  $\text{MoSi}_2$  (рис.10б). В период интенсивного тепловыделения происходит одновременный рост обоих слоев по механизму реакционной диффузии, причем толщина слоя  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  существенно уступает толщине слоя  $\text{MoSi}_2$ . После полного израсходования кремния (конец тепловыделения) происходит преимущественный рост фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  за счет фазы  $\text{MoSi}_2$  (рис. 10в и рис. 11в), и в определенный момент времени вся диффузионная зона состоит из фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (рис. 10г). Дальнейший отжиг сформированной диффузионной пары  $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}$  приводит к появлению слоя фазы  $\text{Mo}_3\text{Si}$  между металлической сердцевиной и слоем  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (рис. 10д и рис. 11г), которая при более продолжительном отжиге полностью переходит в однофазную зону  $\text{Mo}_3\text{Si}$  (рис. 10е).

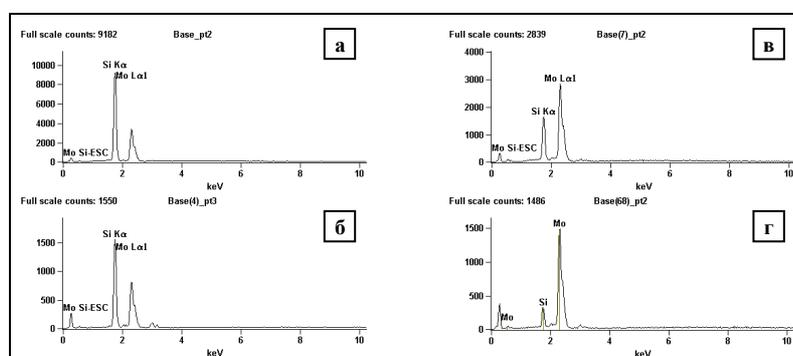


Рис. 11. ЛРСА спектры отмеченных на рис. 10 участков  $\text{Mo}$ -образцов, закаленных на разных стадиях взаимодействия: а – участок 2, б – 4, в – 7, г – 9.

Нужно отметить, что указанные фазовые превращения протекают тем быстрее, чем тоньше слой кремния. Так, если при  $\delta_{\text{Si}}=1$  мкм диффузионная зона целиком состоит из фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  при  $t_1=5$  с и полностью превращается в фазу  $\text{Mo}_3\text{Si}$  за  $t_2=50$  с, то при  $\delta_{\text{Si}}=0.03$  мкм эти же времена составляют всего  $t_1=0.05$  и  $t_2=2$  с, соответственно (при  $V_{\text{H}}=75 \cdot 10^3$  °/с). Как уже отмечалось в первом разделе экспериментальной части, при достаточно тонких слоях кремния последний полностью расходуется до достижения температуры плавления на формирование дисилицидной фазы. В результате этого превращение слоя  $\text{MoSi}_2$  в слой фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  также может протекать до достижения температуры плавления кремния. Причем, как следует из рис.4а и б, переход фазы  $\text{MoSi}_2$  в фазу  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  сопровождается поглощением тепла, а переход последнего в  $\text{Mo}_3\text{Si}$  – тепловыделением (рис.12,  $t>0.08$  с).

**Измеренные значения концентраций Si и Mo на разных участках прореагировавших образцов и их фазовый состав**

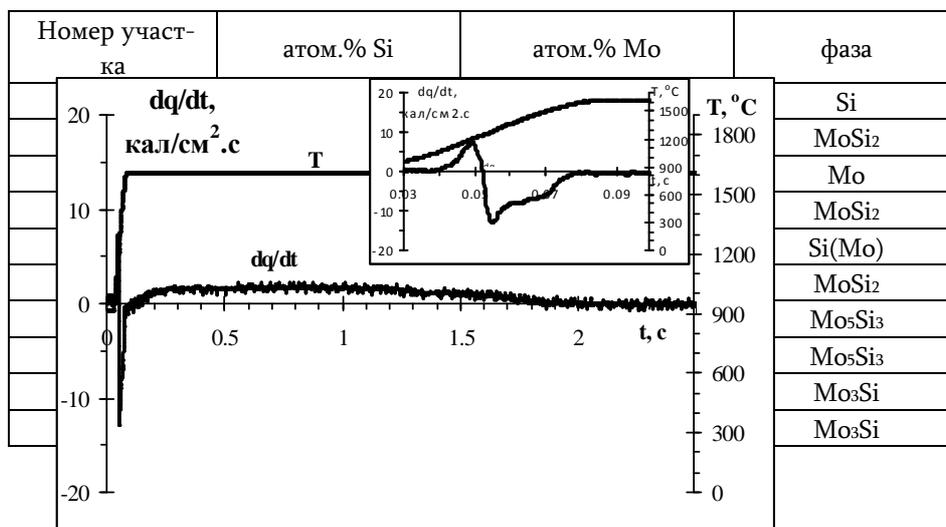


Рис. 12. Зависимости температуры (Т) и скорости химического тепловыделения ( $dq/dt$ ) от времени при линейном нагреве Mo/Si-пары до  $T_{\text{макс}}=1600^{\circ}\text{C}$ .  $\delta_{\text{Si}}=0.03$  мкм,  $V_{\text{H}}=13 \times 10^3$  °/с,  $P_{\text{He}}=600$  Торр. Продолжительный нагрев при  $T= T_{\text{макс}}=1600^{\circ}\text{C}$ .

### Обсуждение результатов

В работе получены новые данные по кинетике химического тепловыделения и динамике формирования различных фаз в системе Mo-Si в условиях быстрого линейного нагрева для микро- и наноразмерных образцов. Работа вносит определенный вклад в наши представления о механизме взаимодействия в диффузионной паре Me/Si в неизотермических условиях с образованием многофазных продуктов. Полученные в настоящей работе и в [39] данные вместе охватывают весь диапазон основных экспериментальных параметров (толщина слоя кремния, моделирующей размер частиц металла и скорость нагрева), представляющих интерес с точки зрения получения силицидных фаз в режиме горения.

Сначала обсудим влияние толщины слоя кремния. При исследовании закономерностей химического тепловыделения в области  $\delta_{\text{Si}} > 0.25$  мкм в [39] было зарегистрировано преимущественно одностадийное тепловыделение, которое начинается сразу с момента плавления кремния. При этом было установлено значительное увеличение максимальной скорости химического тепловыделения при уменьшении  $\delta_{\text{Si}}$ .

Между тем, как следует из полученных в настоящей работе данных (рис.2, рис.4в,г и рис.6а-в), в широком диапазоне толщин слоев кремния и скоростей нагрева образцов имеет место двухстадийное тепловыделение. С другой стороны, зависи-

мость  $V_{2\text{макс}}$  от  $\delta_{\text{Si}}$ , установленная в новом, существенно расширенном диапазоне изменения  $\delta_{\text{Si}}$ , носит не монотонный характер, как в [39], а имеет максимум при  $(\delta_{\text{Si}})^* = 0.17-0.25 \text{ мкм}$  (рис. 5а и 7б). При этом, если в области относительно толстых слоев Si эта зависимость полностью совпадает с установленной в [39], то при  $\delta_{\text{Si}} < (\delta_{\text{Si}})^*$  наблюдается обратная картина: с уменьшением  $\delta_{\text{Si}}$  скорость тепловыделения падает и доходит до нуля при определенном значении  $\delta_{\text{Si}} = (\delta_{\text{Si}})_0$ .

Чтобы объяснить вышеуказанное явление, обратим внимание на следующие обстоятельства.

- I. Второй стадии тепловыделения предшествует плавление кремния, во время которого имеет место интенсивное взаимодействие Mo с кремнием, приводящее к некоторому торможению процесса. Если учесть также, что длительность стадии плавления линейно растет с увеличением толщины слоя кремния (рис.3), то становится ясным сильное уменьшение максимальной скорости тепловыделения  $V_{2\text{макс}}$  с увеличением  $\delta_{\text{Si}}$ . Заметим, что при  $\delta_{\text{Si}} > (\delta_{\text{Si}})^*$  максимум скорости тепловыделения  $V_{2\text{макс}}$  практически наступает при  $T_{\text{макс}} = 1600^\circ\text{C}$ .
- II. Что касается зависимости  $V_{2\text{макс}}$  от  $\delta_{\text{Si}}$  в области  $\delta_{\text{Si}} < (\delta_{\text{Si}})^*$ , то в данном случае максимум скорости тепловыделения  $V_{2\text{макс}}$  наступает до достижения максимальной температуры ( $T_{2\text{макс}} < 1600^\circ\text{C}$ ), причем  $T_{2\text{макс}}$  тем ниже, чем меньше  $\delta_{\text{Si}}$  (рис. 5в). Последнее обуславливает и падение  $V_{2\text{макс}}$  с уменьшением  $\delta_{\text{Si}}$ .

Условие  $V_{2\text{макс}} = 0$  при  $\delta_{\text{Si}} \leq (\delta_{\text{Si}})_0 > 0$  означает, что для более тонких слоев кремния тепловыделение протекает одностадийно и заканчивается на стадии плавления кремния. При этом, как следует из рис. 7б, область одностадийного тепловыделения тем шире по  $\delta_{\text{Si}}$ , чем меньше скорость нагрева.

На основании полученных в настоящей работе и [39] данных построена  $V_{\text{н}} - \delta_{\text{Si}}$  диаграмма режимов силицирования молибдена (рис.13), где можно выделить четыре характерные параметрические области протекания процесса.

В области 1 весь кремний реагирует с молибденом по механизму  $\text{Mo(тв.)} + \text{Si(тв.)}$  с образованием фазы  $\text{MoSi}_2$ .

В области 4 (находится в диапазоне более толстых слоев кремния,  $\delta_{\text{Si}} > 0.3 \text{ мкм}$  и на диаграмме не указана) взаимодействие также практически протекает одностадийно, но уже при максимальной температуре и по механизму  $\text{Mo(тв.)} + \text{Si(ж.)}$  с образованием фазы  $\text{MoSi}_2$ .

В области 3 взаимодействие имеет двухстадийный характер: первая стадия –  $\text{Mo(тв.)} + \text{Si(тв.)}$  а вторая стадия –  $\text{Mo(тв.)} + \text{Si(ж.)}$ .

Между областями 1 и 3, а именно, в области 2 взаимодействие начинается по механизму  $\text{Mo(тв.)} + \text{Si(тв.)}$  и заканчивается на стадии плавления кремния (при  $T_{\text{пл.}}$ ) с образованием фазы  $\text{MoSi}_2$ .

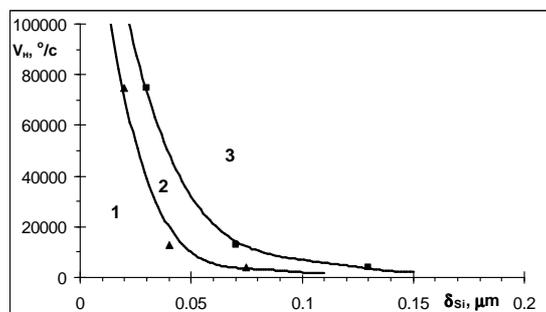


Рис. 13.  $V_n - \delta_{\text{Si}}$  диаграмма режимов силицирования молибдена.

III. Учитывая, что толщина слоя кремния моделирует тот размер частиц металла, которому соответствует та или иная стехиометрия ( $\text{Mo:Si}$ ) конечного продукта, в частности  $\text{Mo:Si}=1:2$ , можно предполагать, что в области достаточно малых размеров частиц молибдена неизотермическое силицирование молибдена в широком диапазоне скоростей нагрева системы может протекать по чисто твердофазному механизму. Данные по скорости нагрева вещества в волне СВЧ дихлорида молибдена по разным источникам составляют от 1000 до 13000°/с [17,24,43,44]. Этим скоростям нагрева на рис.13 соответствует предельная толщина слоя кремния  $\delta_{\text{Si}}=0.08-0.12$  мкм. Исходя из этого можно предполагать, что в определенном диапазоне размера частиц молибдена, вопреки установившемуся мнению, волна горения в смеси  $\text{Mo}+2\text{Si}$  может распространяться при температуре ниже температуры плавления кремния.

Как следует из формулы (1),  $\delta_{\text{Si}}=0.1$  мкм соответствует размер частиц молибдена, равный примерно 0.2 мкм. Следовательно, именно в области размера частиц молибдена менее 0.2 мкм, т.е. в наноразмерной области порошков молибдена (и кремния) возможна реализация режима строго твердофазного горения смеси  $\text{Mo}+2\text{Si}$ .

Другой вопрос, который часто дискутируется в литературе, – это механизм формирования дихлоридной фазы при  $T > T_{\text{пл}}^{\text{Si}}$ . Из данных, представленных в разделе 2, следует, что после плавления кремния первичной стадией процесса является растворение молибдена в жидком кремнии с дальнейшей кристаллизацией зерен  $\text{MoSi}_2$  в объеме расплава. Далее, после того, как эти зерна формируют сплошной слой  $\text{MoSi}_2$ , сопровождающийся также формированием тонкой прослойки  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , прямое раство-

рение молибдена в жидком кремнии прекращается. Заметим, что к этому моменту, как следует из рис.10б, значительная часть кремния оставалась еще непрореагировавшей. Дальнейшее взаимодействие продолжается по механизму реакционной диффузии – преимущественно путем диффузии атомов кремния через растущие силицидные слои [33]. Таким образом, исходя из полученных результатов можно констатировать, что химическое тепловыделение при взаимодействии молибдена с жидким кремнием обусловлено двумя механизмами: растворением молибдена в расплаве кремния с дальнейшей кристаллизацией зерен  $\text{MoSi}_2$  и реакционной диффузией кремния с формированием и ростом компактных силицидных слоев, преимущественно  $\text{MoSi}_2$ . Описанные закономерности фазо- и структурообразования полностью согласуются с нашими прежними данными, полученными для систем Mo-Si и W-Si в изотермических условиях [26,40,45-47].

Обобщая полученные результаты, можно отметить следующее. Силицирование частиц молибдена в широком диапазоне толщин слоев кремния и скоростей нагрева при 1000-1600°C протекает двухстадийно: первая стадия соответствует взаимодействию по механизму  $\text{Mo(тв.)}+\text{Si(тв.)}$ , вторая –  $\text{Mo(тв.)}+\text{Si(ж.)}$ . На обеих стадиях первичным продуктом является  $\text{MoSi}_2$ . Впервые установлено, что в области достаточно тонких слоев кремния взаимодействие Mo с Si имеет одностадийный характер и завершается до достижения температуры плавления кремния: с понижением скорости нагрева происходит значительное расширение этой области.

При взаимодействии молибдена с жидким кремнием максимальная скорость тепловыделения  $V_{2\text{макс}}$  зависит как от скорости нарастания температуры и толщины слоя кремния, так и от длительности его плавления. При этом зависимость  $V_{2\text{макс}}$  от толщины слоя кремния описывается кривой с максимумом, т.е. при определенной толщине слоя скорость процесса имеет максимальное значение. Этому явлению дано объяснение с учетом определяющей роли неизотермичности взаимодействия и длительности стадии плавления кремния.

Химическое тепловыделение при взаимодействии Mo с жидким кремнием обусловлено двумя механизмами: растворением Mo в расплаве кремния с дальнейшей кристаллизацией зерен  $\text{MoSi}_2$  и реакционной диффузией Si с формированием и ростом компактных силицидных слоев, преимущественно  $\text{MoSi}_2$ .

**ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ  
ՄԻԿՐՈ- ԵՎ ՆԱՆՈՉԱՓՄԻ Mo-Si ԴԻՖՈՒԶԻՈՆ ԶՈՒՅԳՈՒՄ**

**Մ. Ա. ԱՂԱՅԱՆ, Հ. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են քիմիական ջերմանջատման կինետիկան և սիլիցիդային ֆազերի առաջացման օրինաչափությունները Mo/Si դիֆուզիոն զույգում՝ կախված սիլիցիումի շերտի հաստությունից ( $\delta_{Si}=0.01\div 1$  մկմ) և տաքացման արագությունից ( $V_{տ}=(4\div 75)\cdot 10^3$  %/վրկ): Փորձանմուշները գծային օրենքով տաքացվել են ուղղակիորեն հաստատուն էլեկտրական հոսանքով մինչև 1600°C, այնուհետև ջերմաստիճանը պահվել է հաստատուն: Ցույց է տրվել, որ նշված ոչ իզոթերմ պայմաններում փոխազդեցությունն ընթանում է երկու հիմնական էկզոթերմ ջերմանջատման փուլով, որոնք իրարից բաժանված են սիլիցիումի հալման (1410°C) էնդոթերմ փուլով: Առաջին փուլում ( $T < T_{Si_{հալ}}$ ) պրոցեսն ընթանում է պինդ (Mo) + պինդ (Si), մինչդեռ երկրորդ փուլում՝ պինդ (Mo) + հեղուկ (Si) մեխանիզմով՝ երկու դեպքում էլ MoSi<sub>2</sub> սիլիցիդային ֆազի առաջացմամբ: Բացահայտվել է, որ սիլիցիումի շերտի հաստությունից կախված պրոցեսը դրսևորում է մի քանի առանձնահատկություններ, այն է. ա)  $\delta_{Si}$ -ի որոշակի արժեքի դեպքում ջերմանջատման երկրորդ փուլի արագությունն ունի առավելագույն արժեք, և բ)  $\delta_{Si} < 0.1$  մկմ դեպքում պրոցեսն ընթանում է մեկ՝ պինդֆազային փոխազդեցության մեխանիզմով: Նշված երևույթները բացատրվել են էլնելով պրոցեսի ոչ իզոթերմ ընթանալու բնույթով և սիլիցիումի հալման պրոցեսի տևողության ազդեցությամբ: Ելնելով փորձանմուշների ռենտգենապեկտրալ միկրոանալիզի տվյալներից, որոնք իրականացվել են փոխազդեցության տարբեր փուլերում, առաջարկվել է ոչ իզոթերմ պայմաններում մոլիբդենի սիլիցավորման մեխանիզմ:

**DISTINCTIVE FEATURES OF NONISOTHERMAL INTERACTION  
IN MICRO- NANOSIZE Mo/Si DIFFUSION COUPLE**

**M. A. AGHAYAN, H. A. CHATILYAN and S. L. KHARATYAN**

Yerevan State University  
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia  
A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA  
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia  
E-mail: suren@ichph.sci.am

The heat release, as well as phase and microstructure formation laws for Mo-Si system at non-isothermal annealing of micro- and nanoscale Si/Mo diffusion couple were investigated within the temperature range 1000-1600°C, modeling the molybdenum silicides synthesis in SHS waves. The main goal of the work was to study the influence of silicon layer thickness (modelling the metal particle size in Mo-Si mixture), as well as heating rate ( $V_h=(4\div 75)\cdot 10^3$  %/s) on the reaction kinetics and phase formation laws at silicon layer ranging from 10 nm to 1  $\mu$ m.

It was shown that at heating of Si/Mo diffusion couples chemical heat release occurred by two stages: first stage - at temperatures below the melting point of silicon by the mechanism of

solid (Mo) + solid (Si), and second stage – starting just with the melting of silicon: solid (Mo) + liquid (Si). The above-mentioned heat release stages were separated by the endothermic stage of silicon melting. Nevertheless at Si layer thickness less than about 100 nm, the only single-stage heat release was registered at temperature below the melting point of silicon by the solid-phase mechanism: that means before reaching the silicon melting point all silicon was already consumed. Note that in all cases the primary phase formed is MoSi<sub>2</sub>.

Proceeding from the EDS (energy-dispersive X-ray spectrometry) analyses data performed at various stages of interaction, a new mechanism of Mo siliconizing at non isothermal conditions was suggested.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Schlichting J.* // High Temp.-High Press., 1978, v.10, p.241.
- [2] *Jeng Y.L., Lavernia E.J.* // J. Mater. Sci., 1994, v.29, p.2557.
- [3] *Petrovic J.J., Vasudevan A.K.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, v.322, p.3.
- [4] *Petrovic J.J.* // Ceram. Eng. Sci. Proc., 1997, v.18, p.3.
- [5] *Dasgupta T., Bhattacharya A.K., Umarji A.M.* // Solid State Communications, 2003, v.126, p.573.
- [6] *Yu, C. C., Jagasivamani, V., Kumar, R., Sudarshan, T.S.* // Materials Science and Technology, 1997, v.13, №11, p. 887.
- [7] *Bokhonov B.B., Konstanchuk I.G., Boldyrev V.V.* // J. of Alloys and Compounds, 1995, v.218, p.190.
- [8] *Schwarz R.B., Srinivasan S. R., Petrovic J.J., Maggiore C.J.* // Mat. Sci. Eng., 1992, v.A155, p.75-84.
- [9] *Lee P.-Y., Chen T.-R., Yang J.-L., Chin T.S.* // Mater. Sci. Eng., 1995, v.A192/193, p.556-562.
- [10] *Hardwick D.A., Martin P.L., Moores R.J.* // Scripta Metal. 1992, v.27, p.391.
- [11] *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P.* // Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1972, v.204, №2, p.366.
- [12] *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P.* // Combust. Sci. Technol., 1975, №10, p.195.
- [13] *Саркисян А.Р., Долуханян С.К., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва, 1978, №3, с.49.
- [14] *Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мкртчян Г.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* // Порошковая металлургия, 1977, v. 175, №7, с.36.
- [15] *Deevi S.C.* // J. Mater. Sci. 1991, v.26, p.3343.
- [16] *Саркисян А.Р., Долуханян С.К., Боровинская И.П.* // Порошковая металлургия, 1978, v.174, №6, с.14.
- [17] *Deevi S.C.* // Materials Science and Engineering, 1992, v.A149, p.241.
- [18] *Deevi S.C.* // Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, v.13, p.337.
- [19] *Jo S.-W., Lee G.-W., Moon J.-T., Kim Y.-S.* // Acta Mater., 1996, v.44, №11, p.4317.
- [20] *Zang S., Munir Z.A.* // J. Mater. Sci., 1991, v.26, p.3685.
- [21] *Subrahmanyam J.* // J. Mater. Res., 1994, v.9(10), p.2620.
- [22] *Xu J.G., Zhang B.L., Li W.L., Zhuang H.R., Jiang G.J.* // Ceram.Int, 2003, v.29, p.543.
- [23] *Gao J.Y., Jiang W., Wang G.* // Key Eng. Mater., 2005, v.280-283, p.1467.
- [24] *Yeh C.L., Chen W.H.* // J. of Alloys and Compounds, 2007, v.438, p.65.

- [25] *Bartlett R. W., Prisbrey K.A.*// Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, v.27A, p.2086.
- [26] *Galstyan G.S., Chatilyan H.A., Kirakosyan A.G., Kharatyan S.L., Mukasyan A.S., Varma A.* // Defect and Diffusion Forum, 2005, v.237-240, p.873.
- [27] *Bartlett R. W., Gage P.R., Larsson P.A.*// Transactions of the Metallurgical Society o AIME, 1964, v.230, p.1528.
- [28] *Hilling W. B., Usta M.*// J. Am. Ceram. Soc., 1997, v.8, №7, p.1723.
- [29] *Christian F., Narita T.*// Materials Transactions, JIM, 1998, v.39, №6 p.658.
- [30] *Tortorici P.C., Dayananda M.A.*// Scripta Materialia, 1998, v.38, №12, p.1863.
- [31] *Tortorici P.C., Dayananda M.A.*// Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, v.30A, p.545.
- [32] *Yoon J.-K., Byun J.- Y., Kim G.-H., Kim J.-S., Choi Ch.-S.* // Thin Solid Films, 2002, v.405, p.170.
- [33] *Byun J.-Y., Yoon J.-K., Kim G.-H., Kim J.-S., Choi Ch.-S.*// Scripta Materialia, 2002, v.46 p.537.
- [34] *Yoon J.-K., Lee J.-K., Lee K.-H., Byun J.-Y., Kim G.-H., Hong K.-T.*// Intermetallics, 2003, v.11, p.687.
- [35] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Harutyunyan A.B.* // Defect and Diffusion Forum, 2001, v.194-199, p.1557.
- [36] *Chatilyan H.A., Arakelyan L.H., Kharatyan S.L.* // Defect and Diffusion Forum, 2005, v.237-240, p.867.
- [37] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Galstyan G.S.* // Thin Solid Films, 2008, v.516, p.4876.
- [38] *Chatilyan H.A., Kharatyan S.L., Harutyunyan A.B.* // Materials Science and Engineering, 2007, v. A459, p.227.
- [39] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Mukasyan A.S., Simonetti D.A., Varma A.* // AIChE Journal, 2005, v.51, №1, p.261.
- [40] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A.*// Intern. J. of SHS, 1999, v.8, №1, p.31.
- [41] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H.* // Mater. Res. Bull., 2008, v.43, issue 4, p.897.
- [42] High-Speed Scanning Electrothermography. Booklet. SHS Kinetics Research Group, A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS of Armenia. NFSAT Commercialization of Products/Results Support Program, Yerevan, 2006.
- [43] *Wang L.L., Munir Z.A.* // Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, v.26B, p.595.
- [44] *Chae S. W., Son C.H., Kim Y.S.* // Materials Science and Engineering, 2000, v.A279, p.111.
- [45] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Merzhanov A.G.* // Book of Abstracts. Intern. Symposium on SHS, 1999, Moscow, p.15.
- [46] *Харатян С.Л., Чагилян А.А.* // Физика горения и взрыва, 2000, т.36, №3, с.65.
- [47] *Харатян С.Л.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Теория и практика / под ред. А.Сычева, Черноголовка, Территория, 2001, с.157.