

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПО ТОЛЩИНЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА

Н. Е. Демиденко

*Учреждение образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины», Республика Беларусь*

Научный руководитель А. Н. Петлицкий

Данная статья посвящена исследованию формирования дисилицида титана с использованием БТО и распределению элементного и фазового состава по толщине токопроводящих пленок на его основе. Установлено, что на первом этапе термообработки преобладает диффузия титана в кремний, что приводит к формированию двух фаз силицидов, богатых металлом. Однако при длительной термообработке основным диффундирующим материалом становится кремний, что связано с быстрым переходом фазы Ti_5Si_3 в фазу $TiSi$ и невозможностью ее зафиксировать экспериментально. Результаты исследования могут быть полезными для разработки новых методов синтеза и улучшения свойств токопроводящих пленок на основе дисилицида титана.

Ключевые слова: токопроводящая пленка, дисилицид титана, фазовый состав, рассеяние.

Известно, что при определенных температурах происходит реакция между титаном и кремнием, которая приводит к формированию дисилицида титана. Однако также возможна реакция между титаном и двуокисью кремния, в результате которой образуется двуокись титана и обогащенная металлом фаза силицида титана Ti_5Si_3 за счет выделения кремния. Эта реакция происходит благодаря тому, что теплота образования окислов титана выше, чем у двуокиси кремния, что приводит к восстановлению двуокиси кремния титаном. Известно из литературы, что реакция начинается при температурах выше $750\text{ }^\circ\text{C}$ и при толщине двуокиси кремния в 200 нм.

Для определения максимальной температуры, при которой дисилицид титана не начинает взаимодействовать с двуокисью кремния, был проведен контроль толщины титана до и после напыления при различных температурах (от 650 до $800\text{ }^\circ\text{C}$), а также удаление непрореагировавшей двуокиси кремния с поверхности. Уменьшение толщины двуокиси кремния свидетельствовало о начале взаимодействия с титаном. По результатам исследования было установлено, что процесс начинается при температуре $730\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует ранее полученным данным. На основании этого максимальной температурой для формирования дисилицида титана была выбрана температура $720\text{ }^\circ\text{C}$. В дальнейшем будут представлены только результаты исследования взаимодействия титана с кремнием при БТО.

Исследование спектров обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (рис. 1) позволило выявить, что при обработке материала с температурами выше $620\text{ }^\circ\text{C}$ происходит диффузионное перемешивание кремния и титана. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что это приводит к образованию в металлической пленке силицидов, содержащих много металла, таких как Ti_5Si_3 и $TiSi$. Такое поведение реакции соответствует общему правилу формирования силицидов, согласно которому при низких температурах обработки первыми образуются силициды, богатые металлом. При определенных кинетических условиях образование богатого металлом силицида продолжается до тех пор, пока не закончится металл. Затем начинается формирование следующей фазы, более богатой кремнием. Обычно такие закономерности наблюдаются при традиционной длительной термообработке,

которая обеспечивает последовательный переход от богатого металлом силицида к силициду, обогащенному кремнием. Однако при использовании БТО основным диффундирующим элементом является титан, а не кремний, как при длительной термообработке.

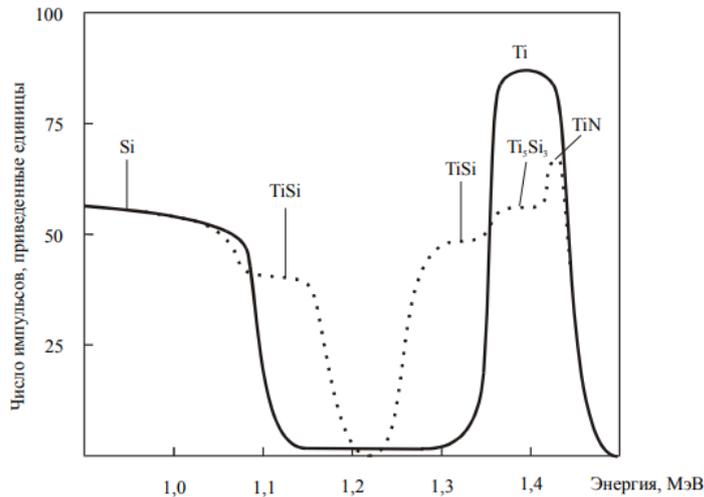


Рис. 1. Спектры обратного рассеяния ионов 4He с энергией 2 МэВ для пленки титана (50 нм) на кремнии до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) БТО в атмосфере азота при температуре $620\text{ }^\circ\text{C}$ и длительности импульса 5 с

Это связано с тем, что при диффузионном синтезе дисилицида титана с применением БТО время термообработки сопоставимо со временем, необходимым для полного взаимодействия пленки титана с кремнием, и исчезает понятие ограниченного источника диффузии.

Это означает, что совместное присутствие двух фаз силицидов в пленке практически невозможно. В отличие от этого, при БТО, в пленке металла образуются сразу две фазы силицида, обогащенные металлом. Это указывает, что на первом этапе термообработки преобладает диффузия титана в кремний, что приводит к формированию двух фаз силицидов, богатых металлом. Однако при длительной термообработке основным диффундирующим материалом становится кремний, что связано с быстрым переходом фазы Ti_5Si_3 в фазу TiSi и невозможностью ее зафиксировать экспериментально. Этот факт привел к утверждению, что кремний является основным диффундирующим элементом на этом этапе, хотя на самом деле на первом этапе формирования дисилицида титана основным диффундирующим элементом является титан. Это подтверждается спектрами обратного резерфордского рассеяния ионов гелия, которые показывают, что на первом этапе идет в основном диффузия титана в кремний. В случае диффузионного синтеза дисилицида титана с применением БТО время термообработки может быть сопоставимо со временем, необходимым для полного взаимодействия пленки титана с кремнием, что приводит к нарушению основного правила силицидообразования и изменению основного диффундирующего элемента.

При повышении температуры обработки БТО до $720\text{ }^\circ\text{C}$ исчезает дифракционный пик, соответствующий TiSi , и остаются только пики, отвечающие дисилициду титана (TiSi_2) с гранецентрированной структурой, как видно на рентгенограммах.

Дальнейшее повышение температуры обработки не вызывает фазовых превращений в системе, что свидетельствует о достижении равновесного состояния дисилицида титана-кремний в исследуемом диапазоне режимов термообработки для формирования дисилицида титана с гранецентрированной структурой.

Длительность термообработки практически не влияет на последовательность и температурные границы возникновения силицидных фаз. Стоит отметить, что в отличие от ранее опубликованных данных, которые указывали на наличие растворенного кислорода в пленке дисилицида титана, мы обнаружили фазу TiO_2 и TiO на начальном этапе формирования силицида ($T = 620\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$). Однако на последней стадии формирования дисилицида титана ($T = 720\text{ }^\circ\text{C}$) эти фазы исчезают, вероятно, из-за восстановления окислов при высоких температурах и вытеснения кислорода расплавленной фазой TiO_2 .

Исследование процесса формирования силицида титана показало, что при повышении температуры обработки до $720\text{ }^\circ\text{C}$ исчезает дифракционный пик, соответствующий $TiSi$, и остаются только пики, отвечающие дисилициду титана ($TiSi_2$) с гранецентрированной структурой. Дальнейшее повышение температуры не вызывает фазовых превращений, что говорит о достижении равновесного состояния дисилицида титана-кремний в исследуемом диапазоне термообработки.

Однако было обнаружено, что на начальном этапе формирования силицида ($T = 620\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) присутствуют фазы TiO_2 и TiO , которые исчезают на последней стадии формирования дисилицида титана ($T = 720\text{ }^\circ\text{C}$), возможно, из-за восстановления окислов при высоких температурах.

Длительность термообработки не оказывает существенного влияния на последовательность и температурные границы возникновения силицидных фаз. Оценка энергии активации процесса синтеза силицида титана показала, что на первом, низкотемпературном этапе идет в основном диффузия титана в кремний. Учитывая уменьшение толщины пленки титана и расход кремния при образовании силицида, были проведены расчеты с использованием выражений, описывающих зависимости коэффициента диффузии и глубины диффузии от температуры и времени:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

$$h = 2(Dt)^{\frac{1}{2}},$$

где D_0 – константа диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; E_a – энергия активации, эВ; T – температура диффузии, $^\circ\text{C}$; k – постоянная Больцмана, $\text{Эв}/^\circ\text{C}$; t – время диффузии, с.

Проведенные расчеты показали, что энергия активации процесса диффузии титана в кремний составляет 1,3 эВ при длительной термообработке и 0,93 эВ при использовании БТО. Этот факт указывает на наличие стимулирующих факторов, которые снижают энергию активации при формировании дисилицида титана с использованием БТО. Такими факторами могут быть, например, разрыв связей кремний-кремний и электронное возбуждение в кремнии под воздействием фотонного потока. Стоит отметить, что полученное значение энергии активации процесса диффузии титана в кремний при длительной термообработке оказалось меньше, чем значение, указанное в литературе (1,5 эВ). Это может быть связано с различными условиями формирования пленки титана и подготовки поверхности кремния перед его напылением, которые существенно влияют на величину энергии активации процесса диффузии.

Для изучения процесса формирования дисилицида титана с использованием БТО была проведена электронная Оже-спектроскопия. Результаты исследования показали, что при термообработке происходит перераспределение атомов титана, кремния, кислорода и углерода. Диффузия атомов кислорода и углерода происходит по границам зерен в объеме пленки, что приводит к формированию силицида титана на границе раздела кремний-титан. С увеличением температуры и времени термообработки наблюдается увеличение толщины диффузионно-перемешанной области. После этого происходит преобладающая диффузия кремния, при которой происходит оттеснение кислорода и углерода растущим слоем к поверхности. Это сопровождается уменьшением общего количества углерода и кислорода в структуре за счет испарения. На первом этапе термообработки большая часть титана превращается в различные фазы силицида.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКООГНЕУПОРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕВЫХ ПЕСКАХ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ СТЕРЖНЕЙ

В. А. Соловьева

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь

Научный руководитель И. Н. Прусенко

Представлены результаты исследований влияния минералогического состава формовочных кварцевых песков на эксплуатационные свойства литейных стержней. Установлена существенная зависимость прочности, газотворности литейного стержня от процентного содержания балластных легкоплавких примесей в огнеупорном наполнителе.

Ключевые слова: литейные стержни, Nobake процесс, легкоплавкие примеси.

Наибольшее распространение в литейном производстве в качестве огнеупорной основы для формовочных и стержневых смесей получил кварцевый песок. Он не обладает наилучшей твердостью или стойкостью к истиранию, не является и самым химически инертным материалом, но его свойств достаточно для производства отливок [1], с высокими показателями качества.

Высокое содержание в огнеупорном наполнителе массовой доли основного породобразующего имеет очень важное значение. Чем выше массовая доля диоксида кремния в кварцевом песке, тем меньше в нем количество примесей и загрязнений, что, в свою очередь, повышает вероятность получения отливок без наличия дефектов.

Минералогический состав кварцевых песков представлен наряду с кварцем рядом примесных (вредных) минералов, основными из которых являются полевые шпаты (ортоклазы $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбиты $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, анортиты $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), слюды (мусковиты $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, биотиты $K_2O \cdot 6(Mg,Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$), оксиды и гидраты оксидов железа (гематиты Fe_2O_3 , магнитный железняк $FeO \cdot Fe_2O_3$, ильмениты $FeO \cdot TiO_2$), карбонаты (кальциты, магнезиты, доломиты, сидериты и др.), глинистые минералы (каолиниты, монтмориллониты, гидрослюды).

Данные примеси содержатся в некоторых песках в значительных количествах (до 15 %), что приводит к значительному снижению прочностных характеристик, газопроницаемости литейных стержней и, как следствие, нарушению размерной геометрической точности внутренних поверхностей отливок. Из-за более низкой, чем