

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-КРЕМНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Ю.А. Петухов, А.В. Пунько

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь, тел. +375 29 7697058, e-mail: spadar_pett@tut.by

Предложена модель фазообразования в системах металл-кремний при воздействии компрессионных плазменных потоков, основанная на соотношениях химической термодинамики и учитывающая гетерогенную кристаллизацию силицидов на кремнии при наличии градиента химического потенциала. Расчеты неравновесных линий ликвидус показали, что силицидообразование при плазменном воздействии контролируется, главным образом, теплообменом между кремнием и зародышем силицида.

Введение

Воздействие квазистационарных компрессионных плазменных потоков (КПП) на бинарные и многокомпонентные сплавы представляет значительный научный и практический интерес с точки зрения синтеза новых композиционных и наноструктурированных материалов с контролируруемыми механическими, химическими, электрическими, магнитными и оптическими свойствами [1,2]. Формирование твердых растворов и химических соединений при воздействии КПП достигается в результате плавления приповерхностного слоя обрабатываемой мишени, жидкофазного диффузионного и конвективного массопереноса компонент сплава и последующей кристаллизации. Поскольку скорость охлаждения составляет $\sim 10^7$ K/с, кристаллизация приповерхностного слоя является неравновесной, что приводит к формированию, пересыщенных твердых растворов, аморфных и метастабильных кристаллических фаз [3]. Установление кинетических и термодинамических особенностей фазообразования, связанных с квазистационарным высокоэнергетическим воздействием КПП, позволит прогнозировать формирование новых материалов с уникальными физическими свойствами. Особый интерес в этом направлении представляют бинарные системы «металл-кремний», в которых существует ряд силицидов металлов, применяемых в микро-, нано- и оптоэлектронике для создания межсоединений, термоэлектрических приборов, солнечных элементов [4], а также в качестве катализаторов роста кремниевых и углеродных нанотрубок [5].

В данной работе предлагается модель фазообразования в приповерхностном слое бинарных систем «металл-кремний» при воздействии КПП, основанная на соотношениях химической термодинамики и учитывающая теплопередачу от зародышей силицида и кристаллизацию при градиенте химического потенциала у фронта кристаллизации.

Экспериментальные данные

Исследования элементного состава приповерхностных слоев систем «металлическое покрытие-кремниевая подложка», обработанных КПП с плотностью мощности свыше $0,8$ ГВт/м², показали, что средняя концентрация металла в приповерхностном слое не превышает 15-20 ат.%. [2-3]. Согласно равновесным фазовым диаграммам [6], данный диапазон концентраций соответствует формированию дисилицида $MeSi_2$. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что для систем Ni-Si, Fe-Si, Cr-Si фазой

преимущественного роста является дисилицид, [2-3], а в системах Mo-Si, Ti-Si – силицид Me_5Si_3 [7-8]. Таким образом, в результате неравновесной кристаллизации диапазоны концентраций, соответствующие формированию силицидов различного стехиометрического состава, могут отличаться от равновесных.

Для выявления особенностей неравновесной кристаллизации, влияющих на фазообразование, рассмотрим структуру приповерхностного слоя. Исследования растровой электронной микроскопией обнаружили формирование дендритов кремния, между которыми локализованы силициды [2-3, 7-8]. Образование данной структуры обусловлено неустойчивостью на границе жидкость-твердое тело, связанной с оттеснением металла за фронт кристаллизации кремния ввиду малой твердофазной растворимости. Таким образом, формирование силицидов при кристаллизации происходит при наличии градиента концентрации металла и кремния (следовательно, при градиенте химического потенциала). Поскольку пересыщенная металлом жидкость находится в контакте с дендритами кремния, наиболее вероятно, что зарождение зародышей силицидов происходит на поверхности ветвей дендрита. Поскольку градиент температуры при воздействии составляет $\sim 10^7$ K/м, имеет место интенсивная теплопередача между зародышем силицида и дендритом кремния, и устойчивость роста силицида определяется его теплопроводностью.

Таким образом, фазообразование при воздействии КПП происходит в результате кристаллизации поверхностного расплава в условиях градиента химического потенциала, (обусловленного градиентом температуры и оттеснением металла за границу кристаллизации кремния) и теплообмена между зародышами силицидов и твердым кремнием.

Уравнение линии ликвидуса

Для получения уравнения неравновесной линии ликвидуса будем исходить из энергетического баланса между процессами кристаллизации, реакции образования силицидов, тепло- и массообмена в области у фронта кристаллизации. Обозначим изменение свободной энергии Гиббса, связанное с потоком химического потенциала, через $\Delta\mu$. Полное изменение свободной энергии при образовании силицида Me_aSi_b равно

$$\Delta G_D = a\mu_{Me}(T, x_{Si}) + b\mu_{Si}(T, x_{Si}) - \mu_{Me-Si}(T) + \Delta\mu \quad (1)$$

где μ_{Me} , μ_{Si} – химические потенциалы жидких металла и кремния соответственно, μ_{Me-Si} – химический потенциал силицида в точке плавления [9]. В приближении идеального раствора химический потенциал жидких компонент выражается следующим образом:

$$\mu_{Me/Si}(T, x_{Me/Si}) = \mu_{Me/Si}^*(T) + RT \ln x_{Me/Si}, \quad (2)$$

где $\mu_{Me/Si}^*$ – химический потенциал чистой компоненты. Выражение для $\Delta\mu$ получим путем дифференцирования (2) по пространственной координате x с учетом неоднородности распределения температуры:

$$\frac{\partial \mu_{Me/Si}(T, x_{Me/Si})}{\partial x} = R \left(G_L \ln x_{Me/Si} + T \frac{G_{CMe/Si}}{x_{Me/Si}} \right), \quad (3)$$

где G_L и $G_{CMe/Si}$ – градиенты температуры и концентрации через соответственно. Запишем $\Delta\mu$ в следующем виде

$$\Delta\mu = d_l \left(a \frac{\partial \mu_{Me}(T, x_{Me})}{\partial x} + b \frac{\partial \mu_{Si}(T, x_{Si})}{\partial x} \right) \quad (4)$$

где d_l – размер локальной области, в которой происходит кристаллизация (~ 1 нм). Согласно экспериментальным данным, в пространстве между дендритами формируется эвтектика, поэтому для оценки величины $G_{CMe/Si}$ можно предположить, что жидкость у фронта кристаллизации имеет состав, близкий к наиболее обогащенной кремнием эвтектики.

Используя термодинамические соотношения между свободной энергией, энтропией и энтальпией, а также соотношение Гиббса-Дюхема [9], получаем следующее выражение

$$d\Delta G_D = \frac{\Delta G_D - \Delta H_D}{T} dT + a \left(\frac{x_{Si}}{x_{Me}} - \frac{b}{a} \right) \left[\left(\frac{\partial \mu_{Si}}{\partial x_{Si}} \right)_T + \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial x_{Si}} \right)_T \right] dx_{Si}. \quad (5)$$

При наличии постоянного теплового потока ΔG_T получаем, что $\Delta G_D = -\Delta G_T$ (остальная часть выражения (5) соответствует равновесному состоянию жидкость-твердое тело и обращается в нуль), $d\Delta G_D = 0$. Выражение (5) можно в этом случае переписать в виде дифференциального уравнения, которое описывает линию ликвидус на неравновесной диаграмме состояния

$$\frac{dT}{dx_{Si}} = - \frac{aT \left(\frac{x_{Si}}{1-x_{Si}} - \frac{b}{a} \right)_T \left[\left(\frac{\partial \mu_{Si}}{\partial x_{Si}} \right)_T + \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial x_{Si}} \right)_T \right]}{\Delta G_T + \Delta H_D}. \quad (6)$$

При учете неоднородности химического потенциала уравнение (6) принимает вид:

$$\frac{dT}{dx_{Si}} = - \frac{aT(x_{Si}/x_{Ti} - b/a)_T}{L + \Delta C_D(T - T_m)} \times \left(\frac{T}{x_{Si}} + Rd_l \left(-a \frac{G_L}{1-x_{Si}} + b \frac{G_L}{x_{Si}} - aT \frac{G_{CMe}}{(1-x_{Si})^2} + bT \frac{G_{CSi}}{x_{Si}^2} \right) \right) \quad (7)$$

где ΔC_D – изменение теплоемкости силицида при

плавлении.

При учете теплообмена между зародышем силицида и кремнием в приближении однородного химического потенциала

$$\frac{dT}{dx_{Si}} = - \frac{aT^2(x_{Si}/x_{Ti} - b/a)_T}{x_{Si}(\Delta G_T + L + \Delta C_D(T - T_m))}, \quad (8)$$

Для оценки теплового потока ΔG_T предположим, что на границе «расплав-кристалл» образуется полусферический зародыш силицида. Его размер не превышает критического радиуса при гомогенной кристаллизации, согласно численным оценкам [11-12], составляющего $\sim 10^{-8}$ м. Тепловая энергия, передаваемая через поверхность зародыша за время установления устойчивого роста кристаллита $\tau \sim 10^{-7}$ с, равна

$$\Delta Q = \pi k G_S r^2 \tau, \quad (9)$$

где k – коэффициент теплопроводности силицида, G_S – градиент температуры в твердом кремнии. При расчете на 1 моль силицида изменение энергии Гиббса, связанное с теплоотводом в кремний, равно

$$\Delta G_T = \frac{3kG_S \tau M}{2\rho r} \quad (10)$$

где M – молярная масса силицида, ρ – плотность.

Результаты и обсуждение

Расчеты, проведенные на основе численного решения уравнений (7-8) показали, что теплообмен между зародышем силицида и кремнием приводит к расширению области концентраций, при которых происходит кристаллизация силицидов, а учет градиента химического потенциала – к их уменьшению по сравнению с равновесным положением (рис. 1-2).

В системе титан-кремний при учете градиента химического потенциала линия ликвидуса силицида Ti_5Si_3 пересекает линию $TiSi_2$ при концентрации кремния 47 ат.% Si (рис. 1а), что значительно меньше экспериментальных значений. Учет теплообмена между кремнием и зародышем силицида приводит к тому, что при концентрации кремния, меньшей 86 ат.%, линия ликвидуса силицида Ti_5Si_3 находится выше $TiSi_2$ (рис. 1б). Таким образом, согласно расчетам, экспериментально наблюдаемые концентрации титана и кремния соответствуют кристаллизации силицида Ti_5Si_3 в условиях интенсивного теплообмена между кремнием и силицидом.

Результаты расчетов, проведенных для системы хром-кремний (рис. 2), показали, что закономерности силицидообразования при градиенте химического потенциала остаются практически такими же, как и в случае кристаллизации в равновесных условиях. Теплообмен между кремнием и зародышем силицида приводит к небольшому изменению концентрации эвтектики (86 ат.% Si, равновесное значение – 82 ат.% [6]). В области экспериментально наблюдаемых концентраций, как и в случае равновесной кристаллизации, формируется дисилицид $CrSi_2$.

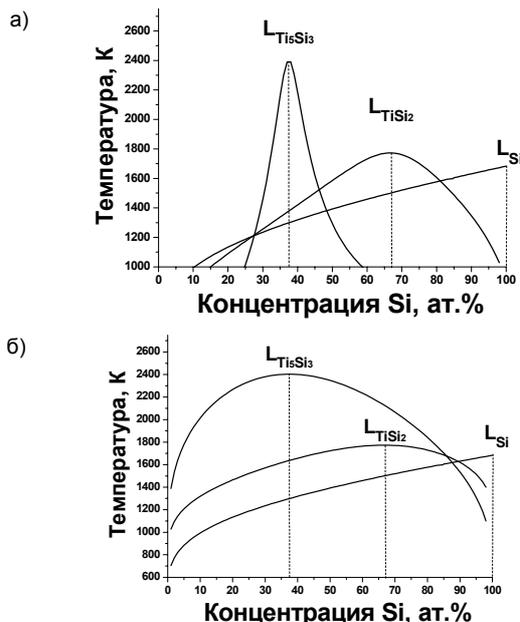


Рис. 1. Результаты расчетов линий ликвидуса силицидов Ti_5Si_3 ($L_{Ti_5Si_3}$), $TiSi_2$ (L_{TiSi_2}) и кремния (L_{Si}) с учетом градиента химического потенциала (а) и теплообмена между зародышем силицида и кремнием при градиенте температуры $G_S=0,7 \cdot 10^7$ К/м (б)

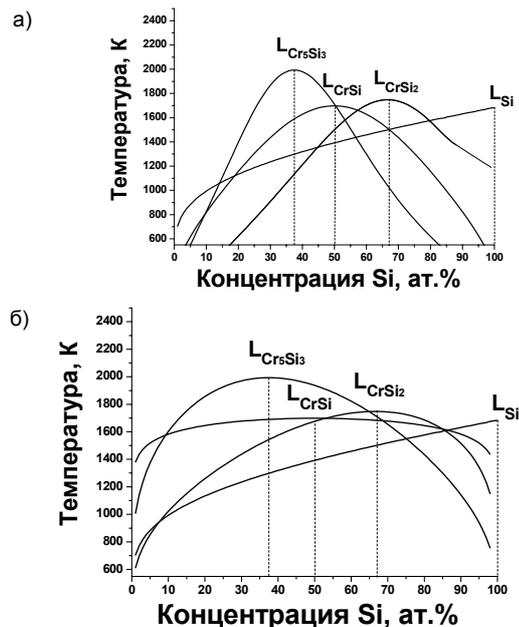


Рис. 2. Результаты расчетов линий ликвидуса силицидов Cr_5Si_3 ($L_{Cr_5Si_3}$), $CrSi$ (L_{CrSi}), $CrSi_2$ (L_{CrSi_2}) и кремния (L_{Si}) с учетом градиента химического потенциала (а) и теплообмена между зародышем силицида и кремнием ($G_S=1,0 \cdot 10^7$ К/м) (б)

Заключение

Предложена модель фазообразования в системах «металл-кремний» при воздействии компрессионных плазменных потоков, основанная на соотношениях химической термодинамики и учитывающая гетерогенную кристаллизацию силицидов на кремнии при наличии градиента химического потенциала. Расчеты линий ликвидуса показали, что силицидообразование при плазменном воздействии контролируется, главным образом, теплообменом между кремнием и зародышем силицида.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф10М-127).

Список литературы

1. Патент 2394939 (РФ). Способ нанесения легирующих покрытий на поверхность металлических материалов / Белорусский государственный университет, Углов В.В., Черенда Н.Н., Стальмошенко Е.К., Асташинский, В.М., Подсобей Г.З. 2010.
2. V. Anishchik, V. Uglov, N. Kvasov, V. Astashynski, A. Kuzmitski, Yu. Petukhou, P. Zhukowski, C. Karwat, J. Zukrowski, J. Fedotova // *Electrical Review*. – 2010. – 7. – P. 311-313.

3. В.В. Углов, Н.Т. Квасов, Ю.А. Петухов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2010. – 4. – С. 79-83.
4. L.J. Chen. Silicide technology for IC // The Institution of Engineering and Technology, London, 2009. – 280 p.
5. S. Escorjauregui, C.M. Whelah, K. Maex // *Nanotechnology*. – 2007. – 18. – 015602 (11 pp)
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х т. / Под ред. Н. П. Лякишева. Машиностроение, Москва, 1997.
7. В.В. Углов, Н.Т. Квасов, Ю.А. Петухов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Физика и химия обработки материалов – 2008. – 6. – С. 32-36.
8. Ю.А. Петухов, Н.Т. Квасов, В.В. Углов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Доклады БГУИР – 2011. – 1. – С. 31-37
9. W. Ufnalski. Równowagi i diagramy fazowe: Algorytmy obliczeń, interpretacje i symulacje komputerowe. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2008. – 260 p.
10. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Мир, Москва, 1967. – 160 с.
11. Ниженко, В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы): справочник. Металлургия, Москва, 1981. – 208 с.
12. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под общ. ред. А.П. Зефинова. Атомиздат, Москва, 1965. – 460 с.

PHASE FORMATION IN METAL-SILICON SYSTEM UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

Yu. A. Petukhou, A.V. Punko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

6 P. Brouka str., 220013, Minsk, Belarus, Tel. +375 29 7697058, e-mail: spadar_pett@tut.by

In the present paper we propose model of phase formation in “metal-silicon” systems under the action of compression plasma flows based on chemical thermodynamics. The model takes into account heterogeneous solidification of silicides on solid silicon and gradient of chemical potential. Calculations of non-equilibrium liquidus curves showed that silicide formation under the action of plasma flows is mainly controlled by heat transfer between solid silicon and silicide nuclei.