DOI: 10.17117/na.2015.10.03.225

Поступила (Received): 03.10.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.10.03.225.pdf>**Сасов А.М.****Парные взаимодействия атомов в системе Cr-Ta-Si****Sasov A.M.****Pair interaction of atoms in the system of Cr-Ta-Si**

Выполнены термодинамический анализ, и расчеты межатомного взаимодействия в системе Cr-Ta-Si методом парных потенциалов, которые позволяют прогнозировать особенности технологических способов получения тонких пленок на основе силицидов тантала и хрома, в виде твердых растворов замещения. Обоснованы структурные превращения в пленках системы Cr-Ta-Si на различных стадиях конденсации: пар – жидкость – кристалл, пар – кристалл и при последующей термообработке этих пленок

Ключевые слова: силициды, кристаллизация, пленки, потенциал, термообработка

Сасов Анатолий Михайлович

Кандидат технических наук, доцент
Филиал «Протвино» университета «Дубна»
Московская обл., Северный проезд, 9

A thermodynamic analysis and calculations of the interatomic interaction in the system Cr-Ta-Si by the pair potentials, which allow to predict particular technological methods of producing thin films based on silicides of tantalum and chromium, in the form of solid solutions of substitution. Substantiated structural transformations in the films of Cr-Ta-Si in various stages of condensation: vapor – liquid – crystal steam – crystal and the subsequent heat treatment of the films

Key words: silicides, crystallization, film, potential, Heat Treatment

Sasov Anatoly Mixajlovich

Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor
Branch "Protvino" of the university "Dubna"
Moscow region, North passage, 9

Сплавы на основе тугоплавкой системы Cr-Ta-Si нашли применение в виде тонких пленок, нанесенных методами вакуумного напыления на электроды датчиков изготовленных из диэлектрических материалов.

Компоненты, данной системы элементов, существенно отличаются между собой по давлению насыщенных паров: при 2273 К у **тантала** - $1,33 \times 10^{-7}$ Па, кремния – **6,6 Па**, хрома - 66,5 Па. Исследования молекулярных потоков пара силицидов хрома и тантала показали, что в вакууме при длительном нагреве до 1873 – 2373 К наблюдаются изменения в соотношении Me – Si.

у силицидов хрома скорость испарения металла больше, чем кремния, а у силицидов тантала быстрее испаряется кремний. Вследствие этого фазовый состав пленок может не соответствовать составу исходного материала. Структура конденсата и его свойства будут зависеть от температуры материала в момент испарения и его термодинамических характеристик. Поэтому были рассчитаны потенциалы Гиббса для случаев диссоциации G_d и атомизации G_a дисилицидов хрома и тантала. Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица. Термодинамические потенциалы диссоциации дисилицидов хрома и тантала

Соединение	CrSi ₂				TaSi ₂			
Температура, К	10000	5000	4000	2000	10000	5000	4000	2000
ΔG_d , кДж/моль	525,1	231,4	122,2	-146,0	486,6	148,1	30,3	-254,0
ΔG_a , кДж/моль	1608,3	77,4	-228,9	-846,8	1348,9	-243,1	-561,5	-1203,3

Для определения границ процессов диссоциации T_d и атомизации T_a рассчитали температуры, при которых $\Delta G_a = 0$ и $\Delta G_d = 0$. Получили для CrSi₂

$T_d = 2700\text{K}$ и $T_a = 3600\text{K}$, для TaSi₂ $T_d = 4800\text{K}$ и $T_a = 5800\text{K}$. По результатам термодинамических расчетов можно сделать вывод, что при температуре до

2300K протекание реакции прямой диссоциации материалов на основе системы CrSi₂ – TaSi₂ маловероятно, возможна только ступенчатая. Поэтому испаряться могут как отдельные атомы, так и кластеры типа $(Me_xSi_y)_n$. Образование пленки, по-видимому, будет протекать по схеме пар – кристалл. В этом случае осажденный слой может состоять из отдельных элементов материала и их соединений. Из таблицы видно, что при температуре 10000K возникают условия для полной диссоциации соединений. Перегретый поток частиц будет в этом случае обуславливать формирование пленки по схеме пар – жидкость – кристалл.

В работе [1, с. 452] показано изготовление пленок, состоящих из хрома и тантала, последовательно конденсированных на кремниевую подложку. Приведены результаты исследования твердофазного взаимодействия этих металлов с материалом подложки в процессе длительного отжига. Установлен факт образования силицидов CrSi₂ и TaSi₂. Более сложных соединений и твердых растворов на основе указанных дисилицидов не обнаружено. Таким образом, в системе CrSi₂-TaSi₂ при равном соотношении силицидов возможно существование только двухфазной структуры.

Для получения пленок с большим удельным электрическим сопротивлением, нами выбрана гомогенная область системы CrSi₂ – TaSi₂ [2, с. 105]. Согласно результатам расчетов, приведенных в таблице, пленки на основе этой системы, осажденные на диэлектрические подложки при термическом испарении, путем непрерывной подачи испаряемого порошка на испаритель, должны представлять собой смесь атомов Si, Cr, Ta и их ассоциаций.

При ионно-плазменном распылении кристаллизация пленок идет через жидкое состояние конденсата. Более полное представление об этих процессах может дать информация о межйонных потенциалах, вычисленных методом парных потенциалов [2, с. 105]. Определение формфактора проводили по методу Анималу [3, с. 3542], экранирование для металлов согласно Шоу [4, с. 1140].

Вычисленные парные межйонные потенциалы для сплава системы **CrSi₂-TaSi₂**, плотность которого при 293K равна $4,68 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, приведены на рис. 1, где обозначено: 1 – Cr – Cr, 2 – Ta – Ta, 3 – Cr – Ta, 4 – Cr – Si, 5 – Ta – Si, 6 – Si – Si.

Проекция точки минимума потенциальной кривой на оси **R** показывает расстояние между соответствующими ионами при данной плотности. С увеличением R кривая переходит из положительной области (отталкивания) в отрицательную область (зона взаимного притяжения), пересекаясь с осью R.

Рис. 1.

Рис.2.

Точка первого пересечения оси R характеризует диаметр ионного остова. Глубина потенциальных “ям” дает качественную информацию о силе межатомного взаимодействия. Из рис 1 видно, что наиболее сильная связь в сплаве $\text{Si} - \text{Cr} - \text{Ta}$ устанавливается между атомами $\text{Si} - \text{Si}$ и $\text{Me} - \text{Si}$. Взаимодействие $\text{Me} - \text{Me}$ значительно слабее. Наименьший диаметр имеют ионы кремния. Учитывая большую глубину их потенциальной “ямы”, можно объяснить высокую подвижность и диффузионную способность атомов кремния, обуславливающих твердофазные реакции образования силицидов.

В процессе конденсации и кристаллизации сплав имеет различную температуру, следовательно, и плотность. Нами проведены расчеты парных потенциалов для компонентов сплава Si-Cr-Ta при различных плотностях в жидком и кристаллическом состояниях. Согласно полученным результатам они соответствуют величинам $2,34; 3,3; 4,07$ и $4,68 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$.

На рис. 2 показаны изменения глубины “ям” потенциалов и межатомных расстояний для компонентов материала $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$ при различных его плотностях (обозначения те же, что и на рис. 1). Как уже рассматривалось, при ионно-плазменном распылении конденсат на начальном этапе осаждения пленки представляет собой жидкую фазу; на рис. 2 это состояние соответствует точкам “а”.

Согласно рис. 2, межионное взаимодействие элементов в этих условиях характеризуется интенсивным притяжением. При этом длина и энергия связи $\text{Me} - \text{Me}$ значительно больше, чем $\text{Me} - \text{Si}$. Поэтому в жидком состоянии энергетически выгоднее образовывать комплексы $\text{Cr}_x\text{-Si}_y$ и $\text{Ta}_x\text{-Si}_y$. По мере охлаждения расплава (на рис. 2 смещение плотности от точки “а” к точке “б”) возникают условия, когда глубина потенциальных “ям” $\text{Cr} - \text{Si}$ и $\text{Ta} - \text{Si}$ становится одинаковой (точки 46 и 56), т.е. наступает энергетическое равновесие, при котором атомы тантала и хрома имеют одинаковую силу взаимодействия с кремнием.

При дальнейшем повышении плотности (точки “б – в”) атомы тантала имеют энергетическое преимущество перед атомами хрома, что и обуславливает замещение в комплексах $\text{Cr}_x\text{-Si}_y$ атома Cr атомами Ta . В результате образуется твердый раствор замещения типа $(\text{Cr}, \text{Ta})\text{Si}$. По такому принципу должна формироваться структура ближнего порядка в свежесозданной пленке. В твердом состоянии эта структура является энергетически выгодной, следовательно, стабильной. Поэтому после

отжига аморфной пленки на основе этого сплава ее микроструктура в виде твердого раствора замещения должна сохраняться.

При термическом напылении на подложку осаждаются как отдельные атомы, так и их ассоциации. В связи с тем, что температура подложки не превышает 670К, а конденсата – 2300К, происходит быстрое его охлаждение, т.е. закалка получившейся структуры. Парные потенциалы компонентов с учетом плотности сплава будут соответствовать интервалам между точками “б-в”. При этом межатомные расстояния фиксируются с такими потенциалами, которые были в момент конденсации. В результате межатомные расстояния R не соответствуют положению минимумов межионных потенциалов для данной температуры. Поэтому пленка должна получаться аморфной.

При отжиге, вследствие приращения кинетической энергии атомов, последние, под воздействием потенциалов могут перемещаться в положение, соответствующее минимуму энергии. Дальнейшие превращения структуры протекают так же, как и на последней стадии формирования пленок, полученных ионно-плазменным распылением. В процессе термообработки пленки, ее структура будет переходить из метастабильного состояния в устойчивое состояние, поликристаллическое, образуя твердый раствор замещения.

Термодинамический анализ и результаты расчетов межатомного взаимодействия методом парных потенциалов позволяют прогнозировать особенности технологических способов получения тонких пленок на основе системы CrSi_2 - TaSi_2 , в виде твердых растворов замещения, и обосновать структурные превращения в пленках на различных стадиях конденсации: пар – жидкость – кристалл, пар – кристалл и при последующих термообработках полученных пленок.

Список используемых источников:

1. Palmstrem C., Gyulai J., Mayer J. Phase separation in interactions of tantalum – chromium allou on Si // J. Vac. Technol., 1983. Al. №2. P. 452-454.
2. Гельчинский Б.Р., Сасов А.М. Методика расчетов потенциалов межионного взаимодействия в шестикомпонентных сплавах. Конструирование научных космических приборов. М.: Наука, 1985. С. 105-109.
3. Animalu A. Electronic structure of transition metals. I Quantum defects end model potential. Phys. Rev. 1973. №8. P. 3542-3562.
4. Shaw R. Exchange and correlation on inthe theoru of simpl metals // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1970. Vol. 3. №5. P. 1140-1158.