

Особливості синтезу порошків твердих розчинів $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ і $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$, призначених для високоомних резистивних матеріалів

І. В. Кудь, Л. І. Єременко, Л. С. Лиходід, Д. П. Зяткевич,
І. В. Уварова

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: nano@ipms.kiev.ua

Досліджено порошки твердих розчинів на основі дисиліциду хрому, одержані методом низькотемпературного вакуумного синтезу з попередньою механообробкою. Отримано нанорозмірні порошки за температури на 300—400 °С нижче від температури синтезу без механообробки. Такі порошки твердих розчинів перспективні для виготовлення резистивних матеріалів методами іонно-плазмового та магнетронного розпилення мішеней.

Ключові слова: резистивні матеріали, силіциди, тверді розчини, механосинтез.

Силіциди перехідних металів представляють інтерес для сучасної техніки завдяки комплексу їх властивостей [1, 2]. Зокрема, дисиліцид хрому — перспективний матеріал для електронної промисловості як напівпровідник — основна складова біполярних транзисторів та оптоелектронних пристроїв в інфрачервоному діапазоні [3, 4]. Останні дослідження в галузі використання силіцидів показали, що їх легування значно підвищує експлуатаційні властивості [5—7]. Це відноситься і до матеріалів на основі дисиліциду хрому [8, 9]. Оскільки нанесення пліткових елементів мікросхем проводиться іонно-плазмовим та магнетронним методами з застосуванням мішеней, важливо використовувати вихідні дрібні порошки для зниження температури спікання та одержання щільних мішеней з дрібнозернистою структурою.

В зв'язку з викладеним метою роботи є дослідження механообробки сумішей для одержання твердих розчинів $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ і $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ та її впливу на подальший вакуумний низькотемпературний синтез оброблених шихт для пошуку високоефективного способу отримання твердих розчинів на основі дисиліциду хрому в вигляді нанорозмірних порошків.

Як вихідні компоненти для приготування реакційних сумішей використовували порошки кремнію марки КЕР-1А1, хрому марки ЕРХБ, титану марки ПТЕ та танталу марки ПА. Для досягнення рівномірного розподілу компонентів змішування проводили в планетарному млині Pulverizette-6 у сталевому барабані зі швидкістю обертання 100 об/хв протягом 2 год в середовищі етилового спирту. Розмір частинок одержаних порошкових сумішей не перевищував 10 мкм. Механообробку здійснювали в середовищі аргону в планетарному млині Pulverizette-6 (у сталевому барабані зі швидкістю обертання 200—400 об/хв) та у високоенергетичному планетарному млині АІР-0,015 зі швидкістю обертання

© І. В. Кудь, Л. І. Єременко, Л. С. Лиходід, Д. П. Зяткевич, І. В. Уварова,
2018

1370 об/хв. Сталеві барабани та помольні тіла — шари діаметром 10 мм — з метою запобігання забрудненню одержаних продуктів матеріалом реактора попередньо шаржували кремнієм. Дослідження проводили з урахуванням енергонапруженості, яку корегували, змінюючи тривалість подрібнення: 30—90 хв — у планетарному млині АІР-0,015; 2—50 год — у млині Pulverizette-6. Співвідношення мас розмелювальних шарів та порошку реакційних сумішей складало 10 : 1 для млина Pulverizette-6 і 5 : 1 — для АІР-0,015. В процесі експерименту постійно здійснювали температурний контроль барабанів: для АІР-0,015 дискретно вимірювали температуру поверхні, а для Pulverizette-6 визначали тиск в середині барабану і температуру на його поверхні за допомогою системи GTM.

Термообробку порошкових реакційних сумішей, які попередньо збрикетовано під тиском 0,5 МПа, проводили в електровакуумній печі СНВ-1,3/20-ІІ у вакуумі в інтервалі температур 400—1200 °С з ізотермічними витримками протягом 1—2 год. Контроль фазових перетворень у процесах високоенергетичної механічної обробки та термообробки здійснювали методом рентгенівського аналізу. Зйомку проводили на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням відфільтрованого мідного випромінювання. Точність вимірювання кутів складала $\pm 0,05^\circ$, фази ідентифікували за методикою роботи [10], точність розрахунку періодів ґраток становила $\pm 0,001$ нм.

Розмір частинок продуктів взаємодії визначали методом фотонно-кореляційної спектроскопії на приладі Zetasizer у водному розчині гексаметафосфату натрію. Середнє значення розміру частинок порошку розраховували за 6 вимірюваннями через 15 хв (похибка не перевищувала 8—10%). Морфологію порошоків вивчали з використанням сканувальної електронної мікроскопії на приладі Superprobe-733. Намел заліза в процесі високоенергетичної механообробки у планетарних млинах, а також елементний склад кінцевих продуктів визначали методом класичного хімічного аналізу.

Експериментальна частина

На рис. 1 и 2 наведено рентгенограми продуктів механічної обробки сумішей порошоків хрому, титану, кремнію (рис. 1) та хрому, танталу, кремнію (рис. 2) в планетарному млині Pulverizette-6 протягом 20 год. Згідно з аналізом рентгенівських даних, суміш, що містить титан, складається з дисиліциду хрому з домішками вихідних речовин; суміш, що містить тантал, — з дисиліцидів хрому, танталу та елементарних хрому та танталу.

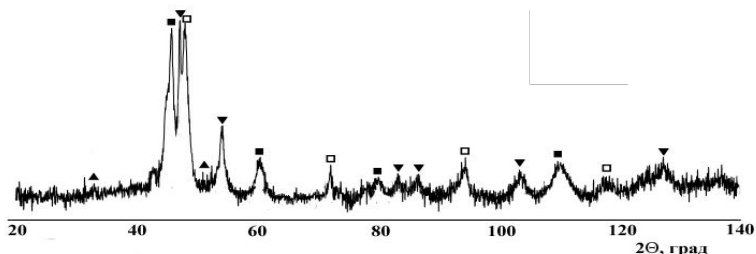


Рис. 1. Дифрактограма продукту механообробки суміші $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ протягом 20 год: ▲ — Si; ■ — Ti; □ — Cr; ▼ — CrSi_2 .

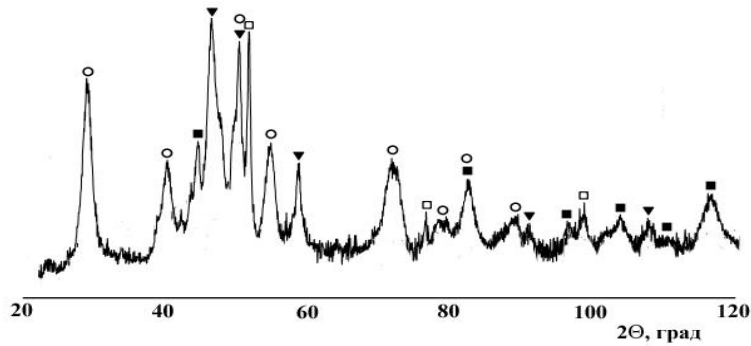


Рис. 2. Дифрактограма продукту механообробки суміші $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ протягом 20 год: ■ — Ta; □ — Cr; ▼ — CrSi_2 ; ○ — TaSi_2 .

В обох випадках синтез твердого розчину проходить не до кінця, зовнішній вигляд дифрактограм свідчить про дефектність та напруженість порошкообразних продуктів механообробки. Можна стверджувати, що одержати однофазні тверді розчини на основі карбіду хрому методом механосинтезу в умовах експерименту неможливо. Отримати нанорозмірний порошок твердих розчинів на основі дисилідів хрому $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ і $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ доцільно з використанням низькотемпературного синтезу попередньо механоактивованих реакційних сумішей.

Нами вибрано режим механоактивації для планетарного млина АР-0,015 (силове навантаження 5 : 1 за тривалістю 90 хв), який дозволяє в процесі низькотемпературного синтезу суттєво підвищити швидкість проходження твердофазної взаємодії для утворення дисилідів перехідних металів та їх твердих розчинів, що призводить до зниження температури синтезу.

Дослідження впливу температурного чинника на процес твердофазної взаємодії реакційних шихт у вакуумі проводили в інтервалі температур 400—1000 °С. Дані рентгенівського аналізу продуктів твердофазної взаємодії попередньо механоактивованих реакційних сумішей системи Cr—Ta—Si наведено на рис. 3 і в таблиці.

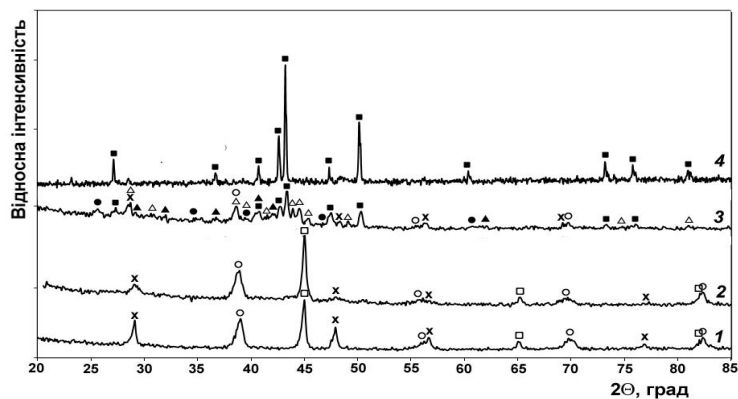


Рис. 3. Дифрактограми вихідної суміші $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ (1), після механоактивації протягом 90 хв (2) та термообробки за 700 (3) і 1000 °С (4): x — Si; □ — Cr; ■ — CrSi_2 ; Δ — Cr_5Si_3 ; ○ — Ta; ● — TaSi_2 ; ▲ — Ta_5Si_3 .

**Дані рентгенофазового аналізу продуктів твердофазної взаємодії
у вакуумі**

T, °C	Дані рентгенофазового аналізу						
	Cr _{0,9} Ta _{0,1} Si ₂			Cr _{0,9} Ti _{0,1} Si ₂			
	Фазовий склад	Період ґратки, нм		Фазовий склад	Період ґратки, нм		
		a	c		a	b	c
400	Si	0,543	—	Si	—	—	—
	Cr	0,281	—	Cr	0,281	—	—
	Ta	0,331	—	Ti	0,297	—	0,473
	Ta ₅ Si ₃	—	—	Cr ₅ Si ₃	—	—	—
	Cr ₅ Si ₃	—	—	—	—	—	—
500	Si	0,544	—	Cr	0,279	—	—
	Cr	0,279	—	Ti	0,296	—	0,476
	Ta	0,331	—	Cr ₅ Si ₃	—	—	—
	Ta ₅ Si ₃	—	—	Ti ₅ Si ₃	—	—	—
	TaSi ₂	—	—	—	—	—	—
	Cr ₅ Si ₃	—	—	—	—	—	—
	CrSi ₂	—	—	—	—	—	—
600	Si	0,543	—	Cr	—	—	—
	Cr	0,280	—	Ti	—	—	—
	Ta	0,331	—	Cr ₅ Si ₃	—	—	—
	Ta ₅ Si ₃	—	—	Ti ₅ Si ₃	—	—	—
	TiSi ₂			CrSi ₂			
	Cr ₅ Si ₃	—	—	TiSi ₂	—	—	—
	CrSi ₂	—	—	—	—	—	—
700	Si	0,543	—	CrSi ₂	0,443	—	0,636
	Cr	0,281	—	TiSi ₂	0,828	0,482	0,852
	Ta ₅ Si ₃	—	—	Cr ₅ Si ₃	—	—	—
	TaSi ₂	—	—	Ti ₅ Si ₃	—	—	—
	Cr ₅ Si ₃ (сл.)	—	—	—	—	—	—
	CrSi ₂	0,442	0,635	—	—	—	—
800	Si (сл.)	—	—	CrSi ₂	0,446	—	0,640
	CrSi ₂	0,443	0,636	TiSi ₂	—	—	—
	TaSi ₂	0,478	0,659	—	—	—	—
	Si (сл.)	—	—	CrSi ₂ (Cr _{0,9} Ti _{0,1} Si ₂)	0,446	—	0,640
	TaSi ₂ (сл.)	0,475	0,654	—	—	—	
	CrSi ₂	0,443	0,639	—	—	—	
1000	CrSi ₂ (Cr _{0,9} Ta _{0,1} Si ₂)	0,446	0,639	—	—	—	—

Примітка. Табличні значення періодів ґраток: Si ($a = 0,543$ нм); Ta ($a = 0,331$ нм); Cr ($a = 0,288$ нм); Ti ($a = 0,295$, $c = 0,468$ нм); CrSi₂ ($a = 0,443$, $c = 0,637$ нм); TaSi₂ ($a = 0,478$, $c = 0,656$ нм); TiSi₂ ($a = 0,825$, $b = 0,478$, $c = 0,854$ нм) [11, 12].

Закономірності формування твердого розчину Cr_{0,9}Ti_{0,1}Si₂ аналогічні.

Проведене методом фотонно-кореляційної спектроскопії оцінювання розмірів частинок порошоків твердих розчинів, одержаних у процесі низькотемпературного синтезу попередньо механоактивованих вихідних

шихт, вказує на їх нанорозмірність. На рис. 4 представлено розмірний розподіл частинок порошків твердих розчинів $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ і $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$, який свідчить, що основна маса порошку має розміри до 300 нм. Водночас зустрічаються й агломерати, розмір частинок в яких не перевищує 40—50 нм (рис. 5).

Обговорення результатів

Одержання сполук механохімічним синтезом доцільно за реакціями за режимом механоактивованого саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу (МАСВС). В цьому випадку за короткий час утворюються цільові сполуки і одержаний продукт містить мінімальну кількість домішок. Згідно з теорією саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу (СВС), для того щоб енергії реакції було достатньо для підтримки процесів без додаткової енергії зовні, необхідною умовою є перевищення адіабатичної температури кінцевого продукту. В 1975 р. А. Г. Мержанов встановив, що за адіабатичної температури $T_{\text{ад}}$ нижче 1500 К процес горіння відсутній, якщо $T_{\text{ад}}$ вища 2500 К — системи горять завжди, а за $1500 \text{ К} < T_{\text{ад}} < 2500 \text{ К}$ потрібні додаткові дослідження [13]. Пізніше було емпірично виявлено, що реакції не будуть довільно підтримуватися, якщо $T_{\text{ад}} < 1800 \text{ К}$ [14].

Для дисиліциду хрому адіабатична температура складає 1280 К, для дисиліцидів титану та танталу — 1830 та 1800 К відповідно [15]. Таким

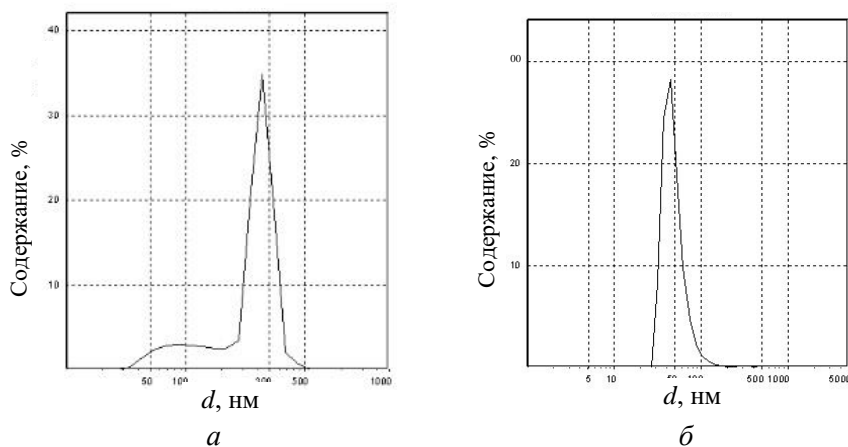


Рис. 4. Розподіл частинок за розмірами в нанопорошках твердих розчинів $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ (а) та $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ (б).

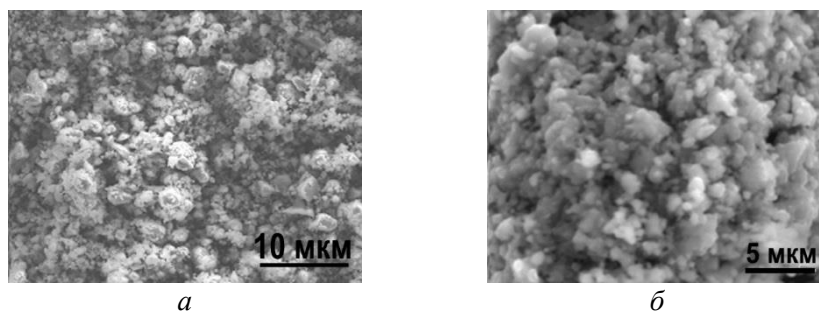


Рис. 5. Морфологія частинок нанопорошків твердих розчинів $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ (а) та $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ (б).

чином, утворення твердого розчину на основі дисиліциду хрому механохімічним синтезом буде обмежено дифузійними процесами, швидкість яких в умовах, що складаються в механохімічному реакторі, не буде достатньою для отримання кінцевих сполук за короткий час.

Використання високоенергетичної механічної обробки для активування вихідних сумішей з подальшим низькотемпературним синтезом дозволяє досягти економічного ефекту за рахунок зниження температури кінцевого синтезу на декілька сотен градусів та одержати продукт у вигляді нанорозмірного порошку.

Проведене нами дослідження показало, що попередня механоактивація суттєво впливає на кінетику проходження твердофазної реакції, знижуючи температуру як початку, так і завершення взаємодії на 300—400 °С. Це забезпечує одержання порошків твердих розчинів $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ та $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ із середнім розміром частинок до 100 нм. Спінання таких порошків відбувається за температури на 150—200 °С нижче температури спінання мікронних порошків того ж складу. В спечених мішенях одержано більш дрібнозерену структуру з меншою кінцевою пористістю.

1. *Murarka S. P.* Transition metal silicide // *Ann. Rev. Mater. Sci.* — 1983. — **13**. — P. 117—137.
2. *Lytovchenko S. V.* High-temperature silicides: properties and application // *East. Eur. J. Phys.* — 2016. — **3**, No. 3. — P. 4—24.
3. *Кривошеева А. В.* Полупроводниковые свойства CrSi_2 с деформированной решеткой // *Физика и техника полупроводников.* — 2003. — **37**, вып. 4. — С. 402—407.
4. *Krijn M. P. C. M.* First-principles electronic structure and optical properties of CrSi_2 // *Phys. Rev. B.* — 1991. — **44**, No. 16. — P. 9042—9044.
5. *Zhu O.* Formation and development of C40/C11_b lamellar structure in $\text{NbSi}_2/\text{MoSi}_2$ crystals / [O. Zhu, L. T. Zhang, J. X. Yu et al.] // *Intermetallics.* — 2010. — **18**, is. 12. — P. 2328—2332.
6. *Bei H.* Formation, stability and crystal structure of the b phase in Mo—Re—Si alloys / [H. Bei, Y. Yang, G. B. Viswanathan et al.] // *Acta Mater.* — 2010. — **58**. — P. 6027—6034.
7. *Rosales H. Martinez.* High temperature solid solution strengthening by Nb additions on Mo_3Si matrix // *Mater. Sci. Engineering A.* — 2004. — **379**. — P. 245—250.
8. *Sacov A. M.* Парные взаимодействия атомов в системе Cr—Ta—Si // *Науч. альманах. Технические науки.* — 2015. — № 10—3 (12). — С. 225—228.
9. *Khail Mahmoud.* A modeling approach for new CrSi_2 based alloys: Application to metastable $\text{Cr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_2$ as a potential thermoelectric material / [Mahmoud Khail, Mickael Beaudhuin, Benjamin Villeroy et al.] // *J. Alloys Comp.* — 2016. — **662**. — P. 150—156.
10. *Wong-Ng W.* JCPDS-ICDD Research associateship (Cooperative program with NBS/NIST) / [W. Wong-Ng, H. F. McMurdie, C. R. Hubbard et al.] // *J. Res. National Institute of Standard and Technology (USA).* — 2001. — **106**, No. 6. — P. 1013—1028.
11. *Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: (Справ.)* / Под ред. Андреевой Т. В., Болгара А. С., Гордиенко С. П. и др. — М. : Металлургия, 1976. — 600 с.
12. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: (Справ.)* / Под ред. Косолаповой Т. Я. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.
13. *Merzhanov A. G.* Combustion problems in chemical technology and metallurgy // *Usp. Khim.* — 1976. — **45**, No. 5. — P. 827—848.

14. *Muhir Z. A.* Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion / *Z. A. Muhir and U. Anselmi-Tamburini // Mater. Sci. Rev.* — 1989. — **3**. — P. 277—365.
15. *Zhang S.* The combustion synthesis of refractory nitrides. Part II. The synthesis of niobium nitride / *S. Zhang, Z. A. Munir // J. Mater. Sci.* — 1991. — **26**. — P. 3380—3385.

Особенности синтеза порошков твердых растворов $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ и $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$, предназначенных для высокоомных резистивных материалов

И. В. Кудь, Л. И. Еременко, Л. С. Лиходед, Д. П. Зяткевич, И. В. Уварова

Исследованы порошки твердых растворов на основе дисилицида хрома методом низкотемпературного вакуумного синтеза с предварительной механообработкой. Получены наноразмерные порошки при температуре на 300—400 °С ниже температуры синтеза без механообработки. Такие порошки твердых растворов перспективны для изготовления резистивных материалов методом ионно-плазменного и магнетронного распыления мишеней.

Ключевые слова: резистивные материалы, силициды, твердые растворы, механосинтез.

Features of the synthesis of $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ and $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ solid solutions intended for high-resistance resistive materials

I. V. Kud, L. I. Eremenko, L. S. Lykhodid, D. P. Zyatkevich, I. V. Uvarova

The synthesis of powders of solid solutions based on chromium disilicide by the method of low-temperature vacuum synthesis with preliminary mechanotreatment has been investigated. Products in the form of nanosized powders have been obtained at a temperature lower by 300—400 °C than the temperature of synthesis without mechanotreatment. Such powders of solid solutions are promising for the manufacture of resistive materials by the methods of ion-plasma and magnetron sputtering of targets.

Keywords: resistive materials, silicides, solid solutions, mechanical synthesis.