

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИЛАНА НА НАГРЕТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Т. С. АЗАТЯН, А. М. САДЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследованы кинетика и механизм разложения силана на нагретых нитях W и Mo в интервале 1073—1573°K и парциальном давлении силана  $P=0,266\text{—}2,66$  кПа. Показано, что в указанных условиях взаимодействие кремния с подложкой не имеет места и процесс описывается просто линейным законом. Определены кинетические параметры разложения силана 800—1000°С.

Рис. 4, библиографические ссылки 12.

Исследование реакционной диффузии кремния в переходных металлах представляет большой интерес для получения диффузионных покрытий, способных работать в окислительной среде при высоких температурах ( $>1273^\circ\text{K}$ ). На скорость роста диффузионных слоев, как отмечается во многих работах [1—3], существенное влияние оказывает способ доставки кремния к поверхности металла. Для контролируемой подачи кремния к поверхности контакта и корректной организации эксперимента при исследовании реакционной диффузии в системе Me—Si удобно использование кремнийсодержащего газа (например, силана).

Взаимодействию металлов с кремнием в данном случае предшествует разложение силана на металлической подложке.

Процессы гетерогенного разложения силана к настоящему времени проводились исключительно с целью осаждения эпитаксиальных монокристаллических слоев кремния, широко используемых при создании полупроводниковых приборов. Однако следует отметить, что имеющиеся данные получены в различных условиях, разными методиками и весьма противоречивы [4—8].

В настоящей работе электротермографическим методом [9] исследованы закономерности разложения силана на поверхности нагретых вольфрамовых и молибденовых нитей ( $d=100$  мкм,  $l=8,5$  см) в статических условиях при парциальном давлении силана (4% смесь  $\text{SiH}_4$  в аргоне) от 0,266 до 2,66 кПа. Эксперименты проводились в изотермических условиях в температурном интервале 1073—1573°K. Нагрев нитей осуществлялся прямым пропусканием электрического тока с помощью быстродействующего оптического терморегулятора. Измерялись следующие параметры процесса: привес образцов  $\Delta m(t)$ , толщина кремниевого слоя  $\delta(t)$ , электросопротивление нити  $R(t)$ . Проводился также хроматографический анализ состава газовой среды, металлографический и рентгенофазовый анализ некоторых образцов.

Эксперименты показали, что в исследуемом диапазоне температур, давлений и времен ( $t < 10$  мин) образование силицидных фаз молибде-

на и вольфрама не имеет места, и фактически происходит только осаждение кремниевго слоя на указанных металлах.

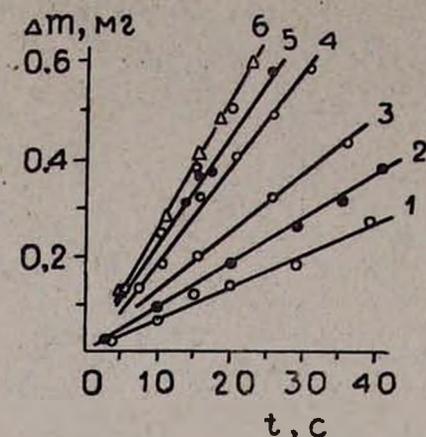


Рис. 1. Зависимость привеса вольфрамовых нитей от времени при различных температурах ( $T$ , °K),  $P_{\text{SiH}_4} = 0,266 \text{ кПа}$ ; 1—1093, 2—1123, 3—1163, 4—1213, 5—1303, 6—1403 (○) и 1573 (△).

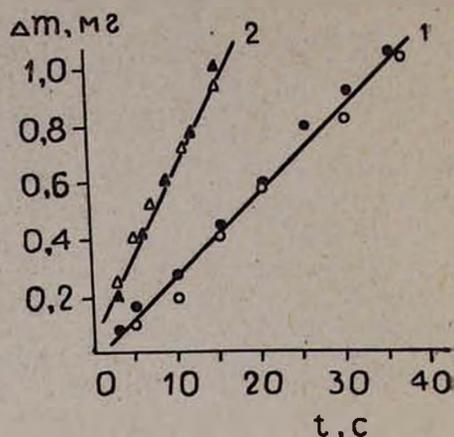


Рис. 2. Зависимость привеса молибденовых (○, △), вольфрамовых (●, ▲) нитей от времени при  $P_{\text{SiH}_4} = 0,532 \text{ кПа}$  и температурах ( $T$ , °K): 1—1213; 2—1573,

На рис. 1 представлены зависимости привеса вольфрамовых нитей от времени при различных температурах (1093—1573°K) и парциальном давлении силана  $0,266 \text{ кПа}$ , полученные периодическим взвешиванием образцов (точность взвешивания  $\sim 10^{-5} \text{ г}$ ). В опытах привес образцов не превышал 10% от общего содержания кремния в объеме газа. Из приведенных данных следует, что зависимость привеса от времени описывается линейным законом:

$$\frac{\Delta m}{S} = K_1 + K_2 t,$$

где  $S$ —величина поверхности образца (для исследованных образцов  $S = 0,267 \text{ см}^2$ ),  $K_1$  и  $K_2$ —константы,  $\text{г/см}^2$ ,  $\text{г/см}^2 \cdot \text{с}$ .

Исследование влияния общего давления газа (при  $P_{\text{SiH}_4} = \text{const}$ ) на скорость разложения силана представляет интерес, т. к. в работе использовался не чистый силан, а его смесь с аргоном. Эксперименты показали, что разбавление исходной смеси аргоном (13,3 кПа исходной смеси + 13,3 кПа аргона) не приводит к изменению скорости роста привеса образца, в то время как такое же разбавление смеси водородом уменьшает скорость разложения силана в 1,5 раза. Подобное явление наблюдалось в работах [10, 11]. Оно связано с десорбцией водорода от поверхности, что затрудняет транспорт молекул силана к ней.

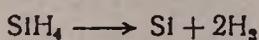
Как было отмечено выше, в указанном интервале температур взаимодействия металла с кремнием не наблюдается, о чем свидетельствует постоянство сопротивления нити до и после осаждения кремния. Исследование поперечного шлифа образцов также подтвердило этот

факт—границы и размеры металлической сердцевинки остаются неизменными во всем диапазоне температур и времен, вплоть до 10 мин выдержки образца с покрытием в вакууме (более  $1,33 \cdot 10^{-3}$  кПа) при 1573°К.

Кинетика процесса разложения силана в рассматриваемых условиях не зависит от выбора металлической подложки. Так, на рис. 2 показана зависимость привеса молибденовых и вольфрамовых образцов от времени при парциальном давлении силана 0,532 кПа и температурах 1213 и 1573°К. Исследование поперечного шлифа образцов показало, что при минимальной температуре 1093°К и длительности процесса 4 с сердцевина металла покрыта слоем кремния толщиной  $\sim 1$  мкм. Эти данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемом временном диапазоне разложение силана происходит фактически на кремниевой подложке, и выбор металла не отражается на кинетике процесса.

Данные рентгенофазового анализа показали наличие кристаллического кремния. Наибольшая толщина кремниевого покрытия, полученного в работе, составляет 60–70 мкм, средняя плотность  $\sim 2,2$  г/см<sup>3</sup> (плотность кристаллического кремния 2,33 г/см<sup>3</sup> [12]).

Хроматографический анализ состава газовой среды в продуктах разложения показал наличие только водорода, причем соотношение количества водорода и кремния, рассчитанное по привесу образца с точностью 5%, соответствовало стехиометрии в силане. Это позволило предположить, что разложение силана на поверхности нити протекает по простейшей схеме



Температурная зависимость кинетической константы  $K_2$ , характеризующей скорость разложения силана, как показано на рис. 3, имеет экспоненциальную область 1093–1273°К и область более слабой зависимости (1273–1573°К) от температуры. Во второй области, по-видимому, более выражено сказывается гомогенное разложение силана. Следует отметить, что статические условия проведения эксперимента, малые размеры реактора (диаметр 7 см, длина 19 см) и высокие давления благоприятствуют объемной реакции разложения. С увеличением давления и температуры на стенках реактора появлялся тонкий слой порошка кремния. Область независимости константы разложения силана от температуры (1373–1533°К) при давлении 0,133 кПа получена и в работе [6].

Как показано на рис. 3, в области экспоненциальной зависимости скорости роста привеса образца от температуры экспериментальные кривые параллельны во всем интервале давлений. На основе этих данных получено значение энергии активации разложения силана  $E = 117$  кДж/моль. В работах [6, 7] значение  $E$  получено равным 154 и 83 кДж/моль, соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость кинетической константы  $K_2$  от парциального давления силана при различных температурах подложки. Как видим, экспериментально полученные линии параллельны во всем температурном интервале, по углу наклона их оценено значение порядка реакции по силану во всем диапазоне давлений и температур, равное 0,6.

Таким образом, на основании экспериментальных данных получено эмпирическое выражение для скорости разложения силана в интервале 1073—1273°K и давлений 0,255—2,66 кПа,

$$K_2 = 5,75 \cdot P^{0,6} e^{-\frac{14000}{T}}, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$$

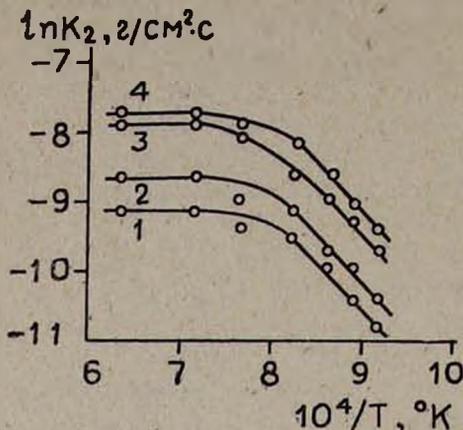


Рис. 3. Температурная зависимость константы разложения силана при различных давлениях ( $P_{\text{SiH}_4}$ , кПа); 1—0,266; 2—0,532; 3—1,598; 4—2,66.

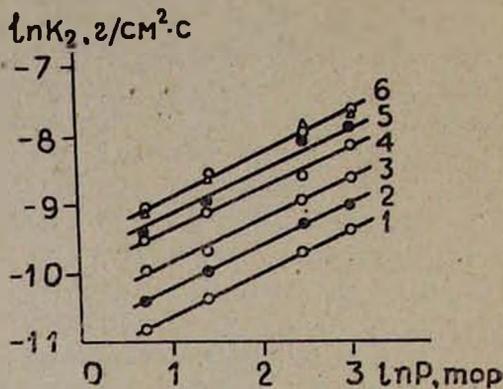


Рис. 4. Зависимость константы разложения от парциального давления силана при различных температурах ( $T$ , °K): 1—1093; 2—1123; 3—1163; 4—1213; 5—1303; 6—1403 (○) и 1573 (△).

### ՎՈՆՏՐԱՄԻ ԵՎ ՄՈՒԻՐԴԵՆԻ ՇԻԿԱՑԱԾ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՎՐԱ ՍԻԼԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԲԱՅԲԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Տ. Ս. ԱԶԱՏՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱԴԻԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են W և Mo շիկացած լարերի վրա սիլանի քայքայման կինետիկան և մեխանիզմը 800°—1300°С ջերմաստիճանային միջակայքում և 0,266—կՊա սիլանի պարջիալ ճնշման տակ: Ցույց է տրված, որ նշված պայմաններում սիլիցիումի և մետաղալարի միջև փոխազդեցություն տեղի չի ունենում և պրոցեսը նկարագրվում է պարզ գծային օրենքով: 800°—1000°С ջերմաստիճանային միջակայքում որոշված են սիլանի քայքայման կինետիկ պարամետրերը:

### INVESTIGATION OF THE HETEROGENEOUS DECOMPOSITION OF SILANE ON RED-HOT SURFACES OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM

T. S. AZATIAN, A. M. SADIAN and S. L. KHARATIAN

The decomposition kinetics and mechanism of silane have been investigated on red-hot W and Mo wires in a temperature range of 800—1300°С and at a partial silane pressure of 0,266—2,66 kPa.

It has been shown that in these conditions no interaction of silicon with metals occurs and the process is simply described by a linear law.

The kinetic parameters of silane decomposition have been determined within a temperature range of 800—1000°C.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, В. И. Эмий, Физика металлов и металловедение, 17, 94 (1964).
2. В. Е. Иванов, А. И. Солов, В. Г. Яровой, ЖПХ, 35, 1960 (1962).
3. В. И. Эмий, А. С. Серюгина, Неорг. материалы, 7, 1730 (1971).
4. S. E. Mayer, D. E. Shea, J. Electrochem. Soc., 111, 550 (1964).
5. S. F. Bhola, A. L. Mayer, RCA Review, 12, 511 (1963); Н. Н. Шефталъ, Кристаллизация из газовой фазы. Изд. „Мир“, М., 1965, стр. 158.
6. A. A. Joyce, R. R. Branley, J. Electrochem. Soc., 110, 1235 (1963).
7. R. F. C. Farrow, I. D. Filby, J. Electrochem. Soc., 118, 149 (1971).
8. С. М. Репинский, Л. В. Миронова, Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук, 1975, вып. 1, № 2, стр. 44.
9. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян, Л. Б. Машкинов, Ж. С. Варганян, Физика горения и взрыва, 11, 563 (1975).
10. W. G. Townsend, M. E. Uddin, Solid-State Electronics, 16, 39 (1973).
11. I. S. Chiang, G. W. Looney, J. Electrochem. Soc., 120, 550 (1973).
12. Н. Т. Горновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, Краткий справочник по химии, Изд. «Наукова думка», К., 1965.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 49—54 (1983 г.)

УДК 536.46.546.832

### ГОРЕНИЕ В СИСТЕМАХ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ— УГЛЕВОДОРОД И СИНТЕЗ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ

Г. А. НЕРСИСЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследовано горение в смесях  $Me+C+tv.$  углеводород с целью получения мелкодисперсных порошков карбидов переходных металлов. Показано, что количеством введенного в исходную смесь углеводорода можно регулировать дисперсность получаемого порошка карбида от 50 до нескольких микрон. С помощью микротермопарной методики изучена тепловая структура зон горения смесей:  $Ti+C+tv.$  углеводород,  $Ta+C+tv.$  углеводород.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 10.

Порошки тугоплавких соединений переходных металлов (карбиды, бориды, нитриды и др.) имеют большое применение в абразивной технике, твердосплавном производстве, в производстве жаростойких, антифрикционных, электротехнических и прочих материалов. В последнее время широкое применение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1—2], на основе которого создана высокопроизводительная технология порошков тугоплавких соединений.

Для многих практических целей, например, для создания твердых сплавов, необходимы мелкодисперсные порошки (1—10 мкм) карбидов, получение которых затруднительно прямым синтезом из элементов.