

Член-корреспондент АН СССР А. Т. ТУМАНОВ, К. И. ПОРТНОЙ
В. Н. ГРИБКОВ, А. А. МУЖАСЕЕВ, А. С. ИСАЙКИН

КИНЕТИКА ОСЕВОГО РОСТА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Исследование кинетики осевого роста нитевидных кристаллов дает важную информацию о механизме роста, лимитирующих стадиях, роли различных технологических параметров и др. Однако достаточно подробно кинетика изучена только для случая роста кристалла элемента из атмосферы собственного пара (¹⁻³). Для нитевидных кристаллов тугоплавких соединений, представляющих наибольший практический интерес, но растущих преимущественно по механизму пар — жидкость — твердая фаза (п.ж.т.) и с участием химических реакций, кинетика до сих пор практически не исследована.

В данной работе исследовалась кинетика роста нитевидных кристаллов карбида кремния, которые выращивали путем пиролиза метилтрихлорсилана CH_3SiCl_3 в смеси с водородом при 1200—1500° С. В качестве подложек использовали графит высокой чистоты и монокристаллы $\alpha\text{-SiC}$. Растворители для роста по схеме п.ж.т. (железо или алюминий) наносили в виде твердых частиц на поверхность подложки перед опытом или конденсировали на ней непосредственно в процессе за счет переноса через газовую фазу от расположенной вблизи с подложкой навески металла.

Скорость роста определяли по изменению во времени местоположения вершины при наблюдении кристалла через микроскоп и по фотографиям последовательных стадий, полученных с увеличением до 120×. При этом погрешность в измерении длины не превышала ± 3 мкм. Диаметр кристаллов измеряли по завершении процесса при больших увеличениях в оптическом или электронном микроскопе. Рост по п.ж.т.-механизму был подтвержден непосредственными наблюдениями капель на вершинах кристаллов в процессе роста (рис. 1).

На рис. 2 для опытов с графитовой подложкой и конденсацией капель из газовой фазы показан характер наблюдавшихся зависимостей скорости осевого роста dl/dt от радиуса кристалла r при различных концентрациях C метилтрихлорсилана. При больших концентрациях dl/dt в пределах погрешности $\pm 5\%$ не зависела от r , но для каждой концентрации существовал определенный предельный радиус r_{max} , величина которого уменьшалась с увеличением C . Капли большего радиуса кристаллизовались с поверхности или из них вырастали пучки кристаллов, имевших $r < r_{\text{max}}$. При малых C и малых r dl/dt также не зависела от r , а при $r > r_{\text{кр}}$ с увеличением r уменьшалась. Повышение температуры приводило к увеличению r_{max} и $r_{\text{кр}}$ для аналогичных C , а также увеличивало предельное значение C , выше которого dl/dt уже не зависит от r . В одинаковых условиях значения r_{max} , $r_{\text{кр}}$ и предельной C были существенно выше при использовании в качестве растворителя железа.

На рис. 3 для тех же условий показаны зависимости dl/dt от C для двух растворителей и скорости утолщения dd/dt пленки SiC , осаждавшейся без растворителя. Обращает на себя внимание заметное различие в dl/dt для разных растворителей, большая разница в скоростях осаждения по схеме п.ж.т. и пар — твердая фаза, а также различный характер зависимостей при осаждении по этим двум схемам. При C , меньших C , соответст-

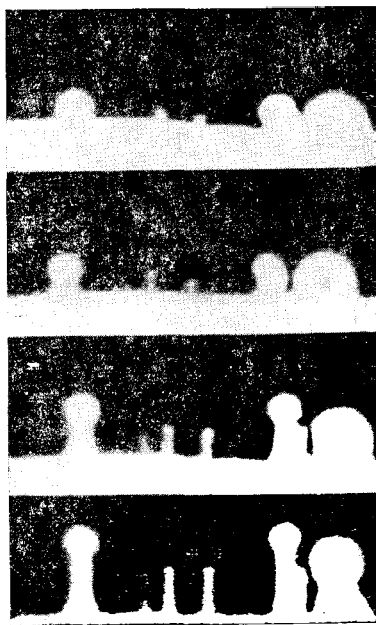


Рис. 1. Начальные стадии роста игольчатых кристаллов SiC по механизму на графит (9999) монокристалла α -SiC. Растворитель — железо. 4400°

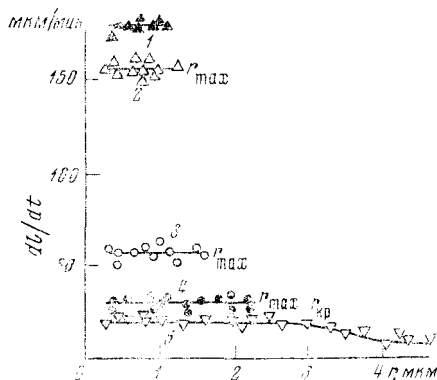


Рис. 2. Зависимость скорости осевого роста dl/dt от радиуса r при различных концентрациях метилтрихлорсилана (об. %): 1 — 3,3; 2 — 1,8; 3 — 0,5; 4 — 0,25; 5 — 0,18. Растворитель — железо, 4400°

Количество вещества, образующегося в единицу времени на поверхности капли,

$$V_2 = K_2 \exp(-E_2/RT) \cdot S, \quad (2)$$

а dl/dt за счет V_2 :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{V_2}{\rho \pi r^2} = \frac{2K_2 \exp(-E_2/RT)}{\rho(1 + \cos \theta)}. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) S — площадь поверхности капли, контактирующая с газовой фазой, θ — краевой угол смачивания кристалла каплей.

вующей точке пересечения кривых 1 и 2 на рис. 3 с осью абсцисс, происходит интенсивный унос SiC через жидкую фазу в газовую, вызывавший травление кристаллов и подложки SiC под каплей. Заметного перехода SiC непосредственно в газовую фазу в этих же условиях не наблюдалось.

На рис. 4 приведен типичный график зависимости длины кристалла l от времени. За $t=0$ принят момент начала образования конуса под каплей на подложке α -SiC.

При лимитировании процесса поверхностной диффузией dl/dt обратно пропорциональна радиусу (^{1, 2}), а на ранних стадиях роста при l порядка десятых долей миллиметра (⁴) наблюдается экспоненциальная зависимость l от времени. При лимитировании диффузией в газовой фазе dl/dt также обратно пропорциональна радиусу кристалла (³). Таким образом, поверхностная и объемная диффузия в газовой фазе не могут объяснить полученные результаты.

При росте по механизму п.ж.т. с участием химических реакций лимитирующими стадиями могут быть также гетерогенная реакция на поверхности кристалла и капли и диффузия через жидкость к фронту кристаллизации.

Скорость роста за счет реакции на поверхности боковых граней с последующим стоком вещества путем поверхностной диффузии по аналогии с (^{1, 2}) может быть описана уравнением

$$\frac{dl}{dt} = \frac{2\lambda K_1 \exp(-E_1/RT) \cdot \text{th}(\sqrt{2}l/\lambda)}{r\rho} \quad (1)$$

в котором λ — длина свободного пробега адатома, ρ — плотность материала кристалла, K_1 — константа скорости реакции, E_1 — энергия активации.

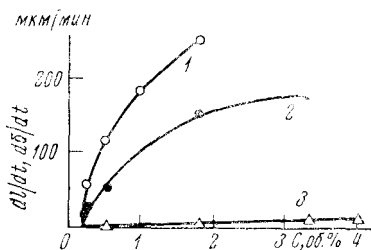


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости dl/dt осевого роста нитевидных кристаллов и скорости dd/dt утолщения пленки SiC от концентрации C метилтрихлорсилана при 1400° . Растворитель: алюминий (1), железо (2); без растворителя (3)

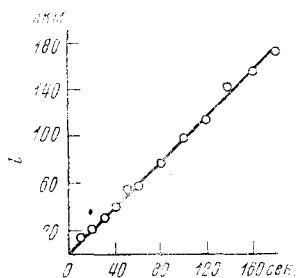


Рис. 4

Рис. 4. Изменение длины l кристалла во времени: 1500° , растворитель — железо

В случае сильного катализа реакции поверхностью капли, когда $K_2 \exp(-E_2/RT) \gg K_1 \exp(-E_1/RT)$, dl/dt должна определяться уравнением (3) и не должна зависеть ни от l , ни от r . Участием каталитической реакции в качестве лимитирующей стадии можно объяснить горизонтальные участки кривых на рис. 2, а также график на рис. 4. Катализ поверхностью расплава подтверждается также разницей в dl/dt для различных растворителей (рис. 3), значительно большей скоростью осаждения через жидкую фазу, чем непосредственно в твердую (рис. 3), и большей скоростью уноса SiC в газовую фазу через жидкость, когда C недостаточна для осаждения SiC.

Возникновение пределов по радиусу и уменьшение dl/dt с увеличением r при больших r и малых C могут быть связаны с наложением на процесс ограничений по диффузии через каплю. Связь величины диффузионного потока через каплю с радиусом кристалла может быть в первом приближении выражена как

$$Q_{\text{диф}} = \frac{K_0 \pi r^2 D (C_1^{\text{Si,C}} - C_2^{\text{Si,C}})}{h} = \frac{K_0 \pi r D (C_1^{\text{Si,C}} - C_2^{\text{Si,C}}) \sin \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (4)$$

где K_0 — коэффициент, зависящий от угла смачивания θ , D — коэффициент диффузии, $C_1^{\text{Si,C}}$ и $C_2^{\text{Si,C}}$ — концентрации кремния и углерода на поверхности капли и на границе раздела с твердой фазой, h — высота образуемого каплей сегмента. Тогда

$$\frac{dl}{dt} = \frac{Q_{\text{диф}}}{\rho \pi r^2} = \frac{K_0 D (C_1^{\text{Si,C}} - C_2^{\text{Si,C}}) \sin \theta}{r \rho (1 - \cos \theta)}. \quad (5)$$

Поскольку количество вещества V_2 , образующегося за счет реакции, пропорционально r^2 , а $Q_{\text{диф}}$ — радиусу, dl/dt при малых r должна определяться скоростью реакции, а при больших — скоростью диффузии. При росте кристалла динамическое равновесие предполагает равенство

$$V_2 = Q_{\text{диф}}. \quad (6)$$

При $T = \text{const}$ входящая в V_2 скорость реакции $K_2 \exp(-E_2/RT)$ может быть представлена как разность скоростей прямой реакции пиролиза и обратной синтеза:

$$K_2 \exp(-E_2/RT) = K_2' (C^{\text{CH}_2\text{SiCl}_2})^{n_1} - K_2'' (C_1^{\text{Si,C}})^{n_2}, \quad (7)$$

где K_2' , K_2'' — константы, n_1 , n_2 — показатели порядка реакции. Тогда

$$\frac{[K_2'(C^{\text{CH}_3\text{SiCl}_3})^{n_1} - K_2''(C_1^{\text{Si,C}})^{n_2}]2\pi r^2}{1 + \cos \theta} = \frac{K_0 D (C_1^{\text{Si,C}} - C_2^{\text{Si,C}}) \pi r \sin \theta}{1 - \cos \theta}. \quad (8)$$

Из (8) следует, что возрастание r и $C^{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}$ должно приводить к увеличению $C_1^{\text{Si,C}}$, восстанавливающему баланс материальных потоков. Однако $C_1^{\text{Si,C}}$ не может быть выше некоторой предельной $C_{1\text{max}}^{\text{Si,C}}$, соответствующей образованию SiC на поверхности жидкой фазы. Поэтому при достижении $C_{1\text{max}}^{\text{Si,C}}$ условие (6) или (8) нарушится и рост прекратится. Это хорошо объясняет экспериментально обнаруженное наличие предельного радиуса r_{max} при высоких концентрациях CH_3SiCl_3 и уменьшение r_{max} с увеличением $C^{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}$ (рис. 2). При малых $C^{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}$, незначительно превышающих равновесную, значение $C_{1\text{max}}^{\text{Si,C}}$ может не достигаться даже при $r \rightarrow \infty$. Тогда условие (6), (8) выполняется при любых r и реализуется стадия лимитирования скорости роста диффузией через каплю, при которой dl/dt уменьшается с увеличением r (нижняя кривая на рис. 2). Большие значения r_{max} при использовании железа могут быть объяснены большей растворимостью углерода и SiC в железе, чем в алюминии⁽⁵⁾, а также меньшей скоростью реакции на железе (рис. 3). Увеличение с ростом температуры r_{max} и предельной $C^{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}$, при которой становится невозможным лимитирование диффузией, по-видимому, вызывается возрастанием равновесной концентрации CH_3SiCl_3 в газовой фазе и повышением растворимости кремния и углерода в алюминии и железе.

Таким образом, при осаждении тугоплавких соединений по механизму п.ж.т. с участием химических реакций закономерности кинетики осевого роста оказываются значительно более сложными, чем при росте кристаллов элементов из атмосферы собственного пара. При этом участие жидкой фазы в качестве активного катализатора открывает возможности интенсификации процессов роста.

Поступило
10 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Dittmar, K. Neuman, Zs. Elektrochem., В. 61, 70 (1957). ² I. M. Blakely, K. A. Jackson, J. Chem. Phys., v. 37, 428 (1962). ³ P. B. Price, Phil. Mag., v. 5, 473 (1960). ⁴ С. З. Бокштейн, Р. А. Калашикова и др., ФТТ, т. 11, 1627 (1969). ⁵ М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, М., 1962.