

11,13

Фазовое равновесие при образовании карбида кремния за счет топохимического превращения из кремния

© С.А. Кукушкин¹⁻³, А.В. Осипов^{1,2}

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2015 г.)

Методами линейной алгебры найден базис из независимых химических реакций в системе топохимического превращения кремния в карбид кремния за счет реакции с монооксидом углерода. На основе этого базиса рассчитана фазовая диаграмма давление — поток, описывающая состав твердой фазы для конкретной конструкции вакуумной печи. Показано, что для роста чистого SiC необходимо обеспечивать давление монооксида углерода меньше определенного значения, а его поток — больше определенного значения, зависящих от температуры процесса. При расчете топохимической реакции впервые учтены упругие поля вокруг образующихся вакансий. Показано, что анизотропия этих полей в кубическом кристалле увеличивает константу основной реакции примерно в 4 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-0306155, 13-02-12040-офи-м).

1. Введение

Как известно, топохимическим называется химическое превращение, в котором как до превращения, так и после него имеется хотя бы одна твердая фаза [1]. При этом сам процесс превращения локализован на границе раздела исходная твердая фаза — конечная твердая фаза. Важным подклассом топохимических превращений являются такие реакции, в которых и исходная, и конечная твердые фазы являются монокристаллическими или эпитаксиальными [1]. Данный подкласс особенно важен для эпитаксиального роста полупроводниковых пленок. В частности, недавно был реализован рост эпитаксиальных пленок карбида кремния (SiC) за счет топохимической реакции монокристаллической подложки кремния (Si) с газообразным монооксидом углерода (CO) [2–4]. Ключевым отличием таких реакций от реакций в жидкой или газовой фазах [5] является образование в кристаллах точечных дефектов, в частности вакансий, и непосредственное участие их в топохимическом превращении. Еще одной особенностью топохимических превращений являются упругие напряжения, которые могут возникать на границе раздела исходной и конечной твердых фаз. Например, взаимодействие точечных дилатационных дефектов в промежуточной фазе реакции между Si и CO [6], во-первых, делает нецелесообразным образование дислокаций несоответствия решеток [4], во-вторых, обеспечивает релаксацию упругих напряжений в пленке. Эти два обстоятельства делают топохимические превращения особенно актуальными для эпитаксии полупроводниковых пленок.

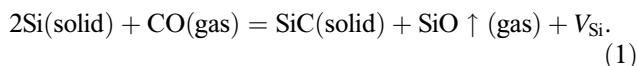
Тем не менее, общая теория топохимических фазовых превращений находится пока в зачаточном состоянии [7,8] из-за сложности и многостадийности таких превращений. В частности, на границе раздела в равновесии находятся не две фазы, как обычно, а как минимум, три (исходная и конечная твердые фазы и газообразная). Кроме того, гетерофазные флуктуации имеют теперь гораздо более сложную природу и не соответствуют тривиальным флуктуациям плотности [7]. В работе [6] предложена термодинамическая модель топохимического превращения Si в SiC через промежуточную фазу, а именно Si, насыщенный дилатационными диполями, состоящими из кремниевой вакансии и атома углерода в межузельной позиции. Показано, какую сложную роль в данной системе играют гетерофазные флуктуации и как они в конечном счете приводят к безбарьерному переходу из промежуточной фазы в конечную. Не исключено, что промежуточная фаза является обязательной при топохимических превращениях [8], однако, в общем случае природа промежуточного состояния пока не ясна. Еще одной особенностью топохимических фазовых превращений является многообразие состава конечной фазы, что также весьма актуально для полупроводниковых пленок. Даже в не очень сложном случае топохимического превращения Si в SiC с помощью газа CO имеются еще две твердые фазы SiO₂ и C, которые могут образовываться в зависимости от давления газа CO и величины общего потока газа в системе.

В настоящей работе разработана методика расчета фазовой диаграммы давление — поток, описывающей состав новой фазы для топохимического превращения Si

в SiC. Впервые учитывается роль кремниевых вакансий, неизбежно возникающих при таком переходе.

2. Независимые химические реакции при топохимическом превращении Si → SiC

Итак, рассмотрим топохимическое превращение монокристаллического Si в бездислокационный SiC, предложенный и исследованный в [2]



Здесь в явной форме записана кремниевая вакансия V_{Si} , которая неизбежно образуется на границе раздела Si–SiC при удалении из Si одного атома за счет вывода из зоны реакции одной молекулы SiO. Помимо этой реакции в системе может идти большое количество дополнительных реакций между, например, Si и CO, SiO и CO, SiC и CO и т.д. Можно выписать более десятка превращений с константой реакции больше 1, т.е. активно протекающих. Разумеется, не все они являются независимыми, поэтому в линейном пространстве реакций необходимо найти базис, состоящий из независимых реакций. Тогда все остальные реакции будут линейной комбинацией базисных реакций.

Результатом дискуссии между Ван-дер-Ваальсом и Планком относительно принципов равновесия фаз в химических системах [9] явился следующий вывод Ван-дер-Ваальса. Если фаза A находится в равновесии с фазой B, а фаза B находится в равновесии с фазой C, то фаза A не обязательно находится в равновесии с фазой C (Планк первоначально поддерживал противоположный вывод [9]). В частности, они могут быть отделены друг от друга в пространстве, например фазой B [9]. В данном случае как раз такая ситуация. Фазой A является Si, фазой B является SiC, а фазой C является углерод C. Карбид кремния находится в равновесии как с Si, так и с C, но Si и C принципиально не могут находиться между собой в равновесии в одной и той же точке пространства, так как при температуре $T < 5000^\circ\text{C}$ они немедленно вступают в реакцию с образованием SiC. Поэтому, согласно Ван-дер-Ваальсу, для отыскания базисных реакций необходимо разбить полную систему всех фаз, состоящих из трех элементов Si, C, O, на две подсистемы. Подсистема I состоит из твердых фаз Si, SiC, SiO₂ и газовой фазы из смеси CO, SiO, CO₂. Подсистема II состоит из твердых фаз SiC, C, SiO₂ и газовой фазы из смеси CO, SiO, CO₂ (рис. 1). Других твердых фаз не существует, а концентрация других газов, таких как Si, Si₂O, C₃O₂ и т.д., гораздо меньше рассматриваемых. Фаза Si и фаза C не контактируют друг с другом и находятся в равновесии между собой через другие фазы, в частности, SiC и газовую фазу (рис. 1).

Каждая из подсистем содержит 4 фазы, 6 веществ и 3 независимые компоненты. Следовательно, по правилу фаз Гиббса в каждой подсистеме имеется одна степень

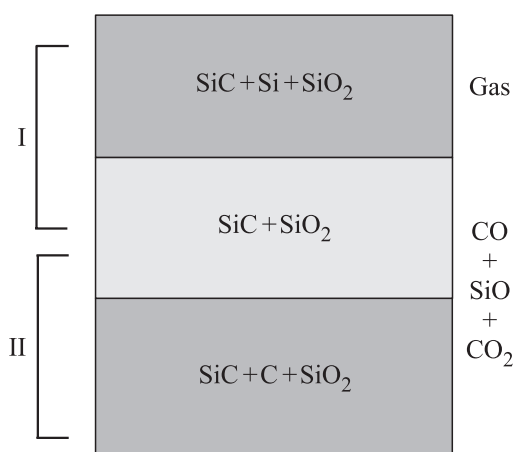


Рис. 1. Схематическое изображение двух равновесных подсистем, образующих единую систему топохимического превращения Si → SiC.

свободы (в качестве которой мы выберем температуру T) и 3 независимые реакции, которые и составляют искомый базис. Для того чтобы их найти, необходимо выписать матрицы химического состава для всех 6 веществ по элементам Si, C, O [10, 11]. Для подсистем I и II эти матрицы A_I и A_{II} приведены в таблице. Они состоят из числа атомов a_{ij} элемента j в веществе i (эти матрицы иногда называют атомными стехиометрическими матрицами). Любая химическая реакция в подсистеме описывается 6 стехиометрическими коэффициентами, составляющими вектор-столбец ν из 6 чисел. Если реакция удовлетворяет закону сохранения каждого из трех элементов Si, C, O, то выполняется матричное соотношение $A\nu = 0$. В терминах линейной алгебры пространство возможных химических реакций совпадает с ядром матричного оператора A . Размерность ядра (т.е. дефект оператора A), как известно, равна разности размерности пространства и ранга оператора A , который равен 3 для обеих подсистем, т.е. $6 - 3 = 3$. Иными словами, в каждой подсистеме возможны лишь 3 независимые реакции, отвечающие базису ядра оператора A .

Матрицы (6×3) A_I и A_{II} химического состава для подсистем I и II

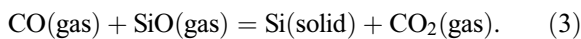
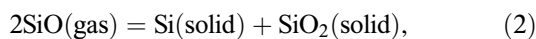
Вещество	Si	CO	SiO	SiC	SiO ₂	CO ₂
Si	1	0	1	1	1	0
C	0	1	0	1	0	1
O	0	1	1	0	2	2
Вещество	C	CO	SiC	SiO	SiO ₂	CO ₂
Si	0	0	1	1	1	0
C	1	1	1	0	0	1
O	0	1	0	1	2	2

Примечание. Порядок столбцов выбран так, что первые три столбца отвечают независимым компонентам, последние три — зависимым.

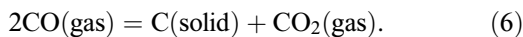
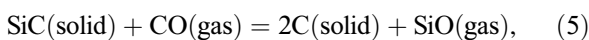
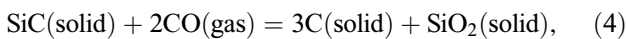
Вычисление методами линейной алгебры базисов e_I , e_{II} ядер операторов A_I и A_{II} дает следующий результат:

$$\begin{aligned} e_I^1 &= (2 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad 0 \quad 0), \\ e_I^2 &= (-1 \quad 0 \quad 2 \quad 0 \quad -1 \quad 0), \\ e_I^3 &= (-1 \quad 1 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad -1), \\ e_{II}^1 &= (-2 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad 0 \quad 0), \\ e_{II}^2 &= (-3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad 0), \\ e_{II}^3 &= (-1 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad -1). \end{aligned}$$

Здесь для экономии места базисы записаны в транспонированном виде. Базис ядра подсистемы I отвечает реакции (1) и реакциям



Базис ядра подсистемы II отвечает реакциям



Таким образом, любая возможная реакция в исследуемой системе является линейной комбинацией либо реакций (1)–(3), либо реакций (4)–(6). Этого уже достаточно для расчета фазовой диаграммы, описывающей состав новой фазы в данной системе.

3. Фазовая диаграмма давление–поток

Термодинамические расчеты, выполненные по данным справочника [12], показывают, что реакции (3), (5) и (6) протекают вправо лишь при низких температурах $T < 800^\circ\text{C}$. При актуальных температурах роста SiC за счет топохимического превращения (1), $1000^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$, имеют место всего три реакции, а именно (1), (2) и (4). Реакция (1) описывает собственно зарождение карбида кремния с учетом роли вакансий (при $T < 1000^\circ\text{C}$ скорость диффузии за счет вакансий становится практически нулевой, а при $T > 1400^\circ\text{C}$ плавится кремний). Реакция (2) описывает распад продукта реакции (1) SiO с образованием твердого SiO₂, который будет сильно портить качество кристаллического SiC, если не позаботиться о выводе SiO из системы. Реакция (4) описывает травление продукта реакции (1) SiC исходным газом CO с образованием твердых C и SiO₂, которые также будут сильно ухудшать качество кристаллического SiC. Температурную зависимость константы реакций (2) и (4) нетрудно вычислить на основе данных [12]. Поскольку реакции (2) и (4) содержат по одному газу, SiO и CO соответственно, то отсюда легко вычислить равновесные концентрации этих газов p_{SiO}^e и p_{CO}^e в зависимости от температуры. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Если давление исходного газа p_{CO} будет больше равновесного $p_{\text{CO}}^e(T)$, то газ CO будет

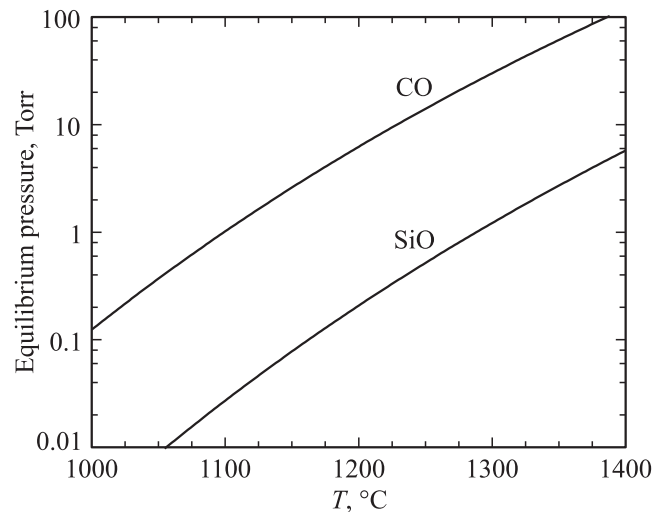


Рис. 2. Равновесные давления газов SiO и CO, рассчитанные по реакциям (2) и (4) соответственно.

стравливать растущий SiC с образованием C и SiO₂, если меньше, то реакция (4) не будет происходить, так как константа реакции будет меньше 1. Если $p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}^e(T)$, то фазы SiC, C и SiO₂ будут находиться в равновесии как с собой, так и с окружающим газом CO. Если в системе будет скапливаться продукт реакции SiO и его давление p_{SiO} станет больше равновесного $p_{\text{SiO}}^e(T)$, то начнется реакция (2) с выделением диоксида кремния. Чтобы этого избежать, необходимо обеспечивать достаточно большой поток газов из системы, величина которого зависит от скорости реакции, конструкции печи, давления CO и температуры.

Наиболее сложным является расчет константы реакции (1), поскольку продуктом реакции также являются кремниевые вакансии V_{Si} в монокристалле Si, которые образуются на твердофазной границе раздела Si–SiC при удалении молекулы SiO. В работах [4,13] было показано, что притяжение точечных дефектов в кристалле с кубической или гексагональной симметрией, вызванное анизотропией упругих напряжений, существенно понижают энергозатраты на образование вакансий. Иными словами, притяжение вакансий значительно ускоряет реакцию (1), в то время как упругие напряжения, вызванные дилатацией или сопряжением решеток при топохимическом превращении, замедляют ее.

Оценим влияние кремниевых вакансий и дилатационных упругих напряжений на реакцию (1). Общая энергия точечных дефектов в кристалле с кубической симметрией, каковым является Si, достигает своего минимума в том случае, если вакансии выстраиваются парами в направлении $\langle 100 \rangle$ [4,13]. В этом случае энергия притяжения одной пары вакансий равна

$$E_{\text{int}} = -\frac{(c_{11} + 2c_{12})\Omega_{\text{Si}}}{6\pi} \frac{c_{44}(c_{11} + 2c_{12})}{(c_{12} + 2c_{44})^2} \frac{c_{12} - c_{11} + 2c_{44}}{c_{44}}, \quad (7)$$

где c_{11} , c_{12} , c_{44} — модули упругости кремния, Ω_{Si} — объем, занимаемый одним атомом в кремнии. Здесь

уже учтено, что минимальное значение выражения с направляющими косинусами, достигаемое при $\langle 100 \rangle$, равно $-2/5$, эффективный объем вакансии (мощность вакансии) равен $(2/3)\Omega_{\text{Si}}$, расстояние между вакансиями в паре r_V равно длине связи в кремнии, т.е. $r_V^3 \approx (2/3)\Omega_{\text{Si}}$. Подставляя значения модулей упругости в (7), получим $E_{\text{int}} \approx -0.74 \text{ eV}$. Увеличение упругой дилатационной энергии на один атом, за счет того что объем, занимаемый одним атомом Si в SiC на 3.4% больше, чем в Si, равно $E_{\text{dil}} = 0.2 \text{ eV}$ [4]. Следовательно, изменение термодинамического потенциала реакции (1), связанное с упругими полями вокруг вакансий, равно

$$\Delta\Phi = \left(\frac{1}{2}E_{\text{int}} + E_{\text{dil}} \right) N_A = 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (8)$$

где N_A — число Авогадро. Добавляя эту величину в термодинамический потенциал реакции (1), рассчитанный на основании термодинамических данных [12], можно определить константу реакции (1), равную отношению равновесных давлений SiO и CO. На рис. 3 приведена температурная зависимость константы реакции (1), рассчитанная с учетом поправки (8) и без нее. Видно, что упругие поля увеличивают константу реакции примерно в 4 раза.

Теперь можно рассчитать фазовую диаграмму давление–поток, описывающую состав новой фазы. В актуальной области температур $1000^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$ будем принимать во внимание только реакции (1), (2), (4), описывающие образование новых фаз SiC, SiO₂, C из исходной фазы Si. Границу раздела фаз SiC и SiC+C+SiO₂ определяет равновесное давление CO в реакции (4) (см. рис. 2). А граница раздела фаз SiC и SiC+SiO₂ задается общим потоком газа в системе, поскольку именно он определяет, будет ли максимальное давление SiO, получаемое в результате реакции (1), больше равновесного в реакции (2) (рис. 2). Расчет максимального давления SiO

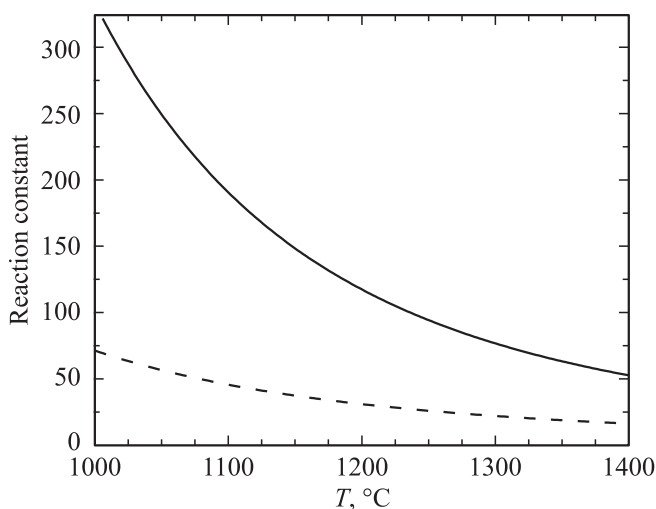


Рис. 3. Температурная зависимость константы реакции (1) с учетом анизотропных упругих полей (сплошная кривая) и без них (штриховая кривая).

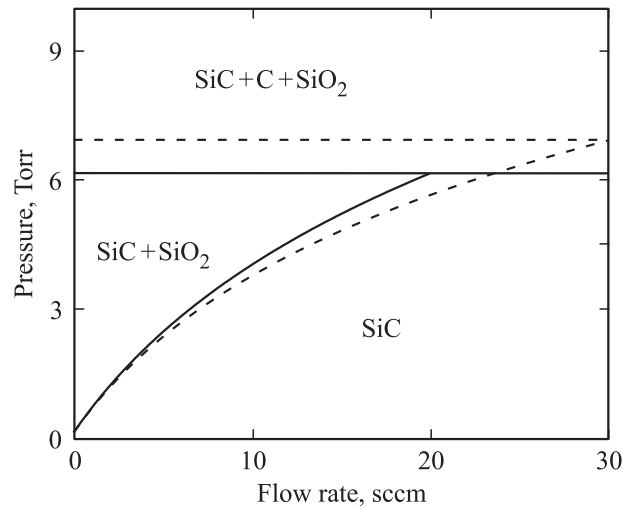


Рис. 4. Фазовая диаграмма давление–поток, описывающая состав твердой фазы в результате топохимического превращения в вакуумной печи [4]. Сплошные линии соответствуют $T = 1200^\circ\text{C}$, штриховые линии — $T = 1210^\circ\text{C}$.

выполнялся для случая Si(111) и условий вакуумной печи, в которой осуществлялись эксперименты по топохимическому превращению $\text{Si} \rightarrow \text{SiC}$ [3,4], с помощью кинетической теории нуклеации в данном превращении [14] и константы реакции (1) (рис. 3). Результаты расчетов для двух значений температур $T = 1200^\circ\text{C}$ и $T = 1210^\circ\text{C}$ приведены на рис. 4. Зависимость граничного потока от температуры зависит от двух факторов. При увеличении T , во-первых, увеличивается равновесное значение SiO (рис. 2), уменьшая тем самым значение потока, а, во-вторых, увеличивается скорость протекания реакции (1), так как ускоряется диффузия. Этот фактор, наоборот, увеличивает значение граничного потока. На практике поток газа через систему измеряется в стандартных кубических сантиметрах в минуту sccm, т.е. при постоянных $T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1.01 \text{ bar}$, не зависящих от температуры и давления газа в системе. Именно поэтому граничный поток нелинейно растет с ростом давления CO. При изменении конструкции печи, площади пластин Si, направления их поверхности и т.п. величина граничного потока также изменится, так как изменится общая скорость реакции (1), определяющая поток SiO.

4. Заключение

Итак, с использованием свойств ядра оператора химического состава, в настоящей работе был найден базис в пространстве химических реакций, сопровождающих топохимическое превращение Si в SiC посредством газа CO. Было доказано, что при температурах $1000^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$ основную реакцию (1) сопровождают всего две независимые реакции (2) и (4), которые и определяют фазовую диаграмму роста SiC (рис. 4). Из

этой диаграммы вытекает следующий основной вывод. Растить чистый SiC лучшего всего в условиях, далеких от термодинамического равновесия фаз. Давление CO лучше выбрать в 2–3 раза меньше равновесного в реакции (4) (рис. 2), чтобы избежать появления углерода, а поток газа в системе лучше выбрать настолько большим, чтобы исключить образование SiO₂ по маршруту реакции (2). При этом концентрация SiO будет меньше равновесной в реакции (2) и гораздо меньше равновесной в реакции (1). Следует подчеркнуть, что реакция (2) носит крайне негативный характер еще и из-за того, что образующиеся атомы Si и молекулы SiO₂ уничтожают кремниевые вакансии, резко замедляя процесс диффузии и, соответственно, реакцию (1). Например, одна из линейных комбинаций (1) и (2) имеет вид параллельной реакции



в которой кремниевых вакансий нет.

При расчете основной топохимической реакции (1) впервые были учтены упругие поля, возникающие при росте SiC. Было показано, что анизотропия упругих полей вокруг образующихся вакансий существенно понижает термодинамический потенциал реакции, увеличивая константу реакции примерно в 4 раза. Следует отметить, что на константу реакции (1) влияют, как минимум, два дополнительных эффекта. Первый эффект связан со взаимодействием вакансий с границей раздела Si–SiC (попытка численного моделирования этого эффекта была сделана в работе [15]). Второй эффект связан с тем, что вакансии являются амфотерной примесью в полупроводнике и поэтому могут приобретать различный заряд в зависимости от направления поверхности и типа проводимости кремния. Возникающие электрические эффекты должны привести к тому, что рост SiC на *n*-Si и на *p*-Si будет протекать по-разному. Последние два эффекта выходят за рамки настоящей статьи и будут исследованы отдельно.

Список литературы

- [1] G. Kaupp. In: Making Crystal by Design / Ed. D. Braga, F. Greponi. Wiley-VCH, Weinheim (2007). P. 87.
- [2] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Appl. Phys. **113**, 024 909 (2013).
- [3] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 1457 (2014).
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313 001 (2014).
- [5] В.Г. Дубровский. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М., Физматлит. (2009). 351 с.
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **56**, 761 (2014).
- [7] Е.С. Воронцов. УХН **34**, 2020 (1965).
- [8] А.Я. Розовский. Кинетика топохимических реакций. Химия, М. (1974). 221 с.
- [9] И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. Курс термостатики. Т. 1–2. ОНТИ, М. (1936). 452 с.
- [10] Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. Методы линейной алгебры в физической химии. Изд-во МГУ, М. (1976). 360 с.
- [11] J.P. O'Connell, J.M. Haime. Thermodynamics. Fundamental of Applications. Cambridge Univ. Press, Cambridge (2005). 654 p.
- [12] Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. Т. 2. Кн. 2. Наука, М. (1979). 344 с.
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Р.С. Телятник. ФТТ **58**, 941 (2016).
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **50**, 1188 (2008).
- [15] С.В. Кузьмичев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. МТТ, **4**, 88 (2013).