

УДК 546.28

## РАЗЛОЖЕНИЕ МОНОГИДРИДОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАТИНО-РЕНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

А.А. КОВАЛЕВСКИЙ, А.С. СТРОГОВА, Д.Ф. КУЗНЕЦОВ, Я.С. ВОРОНЕЦ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь*

*Поступила в редакцию 24 января 2018*

**Аннотация.** Показана высокая степень интенсификации процесса разложения моногидридов с использованием катализаторов. Установлено, что полнота при разложении моногидридов в присутствии платинорениевой шпинели возрастает на 35–55%.

*Ключевые слова:* моногидриды, моносилан, катализатор, пленки кремния и германия.

**Abstract.** High degree of intensification of monohydrides decomposition process with use of catalysts is shown. It is established that the completeness decomposition of monohydrides in the presence of platinum-rhenium spinel increases for 35–55 %.

*Keywords:* monohydrides, monosilane, catalyst, films of silicon and germany.

**Doklady BGUIR. 2018, Vol. 112, No. 2, pp. 72-76**  
**Decomposition of silicon and germany monohydrides**  
**with use of platinum-rhenium spinel as the catalyst**  
**A.A. Kovalevskii, A.S. Strogova, D.F. Kuzniatsou, Y.S. Voronec**

### Введение

Создание новых видов микроэлектронных устройств, повышение их функциональной сложности и степени интеграции, увеличение срока службы и эксплуатационной надежности при одновременном снижении себестоимости и трудоемкости производства тесно связаны с научно-техническим прогрессом в области химии и технологии электронных материалов. Важнейшими из них являются монокристаллы кремния, германия и диэлектрики на их основе. Несмотря на то, что эти материалы изучены более других полупроводников, многие важные вопросы их синтеза до сих пор не ясны. Промышленное изготовление пленочных структур кремния и германия основано главным образом на реакциях восстановления высших и низших хлоридов кремния и германия в среде водорода и на разложении их гидридов [1]. Дальнейшее развитие кремниевой и германиевой эпитаксиальной технологии связано с переходом на низкотемпературные процессы осаждения, обеспечивающие получение разнообразных пленочных структур и улучшение их качества. Эта проблема решается путем внедрения процессов термического разложения моногидридов в проточных системах. Однако в таких системах потеря непрореагировавшего моногидрида составляет более 40 % [2]. Использование малоэффективных и труднореализуемых физических методов интенсификации химических реакций [2] также не дает экономии исходных материалов. Поэтому следует развивать химические методы интенсификации технологических процессов микроэлектроники, которые отличаются простотой реализации и высокой эффективностью. Один из таких методов – применение катализаторов. Цель статьи – исследование кинетики разложения моногидридов кремния и германия при использовании платинорениевой шпинели в качестве катализатора.

## Методика и экспериментальная часть

Катализатор выбирался с учетом энергетического соответствия, при котором адсорбционный потенциал катализатора для эндотермической реакции равнялся половине энергии химических связей реагирующих молекул [3]. Металлическая платина, нанесенная на окись рения и алюминия, является хорошим катализатором дегидрирования моносиланов и моногерманов. В целях повышения активности катализатора его прокаливали при температуре 1273 К в течение 4 ч. Согласно данным рентгенофазового анализа высокая активность платинорениевой шпинели как катализатора обусловлена мелкодисперсной платиной на поверхности носителя, которая образуется в ходе реакции при восстановлении из  $\text{PtReAl}_2\text{O}_{12}$ . Катализатор использовался в виде мелкодисперсного порошка с размером гранул 100 мкм. Для подавления дегидратирующей активности окисей рения и алюминия, образующихся при разрушении  $\text{PtReAl}_2\text{O}_{12}$ , и увеличения селективности процесса в катализатор вводилась модифицирующая добавка окиси церия путем пропитки порошка  $\text{PtReAl}_2\text{O}_{12}$  раствором азотнокислого церия с последующей сушкой и прокаливанием при температуре 673 К в течение 4 ч. Окись церия значительно увеличивает механическую прочность гранул катализатора. Пленки осаждались в вертикальном кварцевом реакторе диаметром 160 мм с ВЧ нагревом. В верхней части реактора посредством специальной муфты, работающей по принципу обжима, закреплялась колонка с катализатором с таким расчетом, чтобы расстояние от нее до пьедестала не превышало 150 мм. Колонка по конструкции представляла собой цилиндр с полочками, которые располагались таким образом, чтобы не создавались застойные зоны поступающей газовой смеси, и устанавливалась на одной оси с кварцевым реактором. Это обеспечивало хорошую доставку реакционного материала к пьедесталу. Расход газовой смеси через колонку и реактор регулировался электронными датчиками, расходомерами и редукторами давления. В качестве исходных компонентов применялись моносилан, моногерман и гелий особой чистоты, а подложек – пластины кремния КЭФ-20 с ориентацией (111), (100) и (110). Температура подложек контролировалась инфракрасным пирометром с точностью  $\pm 5^\circ$ . Толщина пленок замерялась методами косого и сферического шлифов с точностью  $\pm 5$  нм. Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии. Количество образовавшихся кремния и германия устанавливалось микровзвешиванием в вакууме с помощью микровесов Мак-Бена. Полноту разложения моногидридов  $\alpha$  определяли как отношение объема прореагировавшего моногидрида  $V_{\text{п}}$  к общему его объему в газовой фазе  $V_{\text{об}}: \alpha = (V_{\text{п}}/V_{\text{об}}) \cdot 100 \%$ .

Объемная скорость газовой смеси, составила  $60 \text{ дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , объемная доля моносилана в газовой смеси 0,1 %, моногермана 0,2 %. Большая объемная скорость газовой смеси использовалась для уменьшения вторичных процессов, искажающих первичную картину процесса дегидрирования.

Процесс разложения моногидридов на катализаторе проходит следующие стадии: перенос моногидрида к поверхности катализатора, адсорбция его моногидрида, разложение последнего и десорбция молекул водорода. При адсорбции моногидрида на поверхность катализатора твердое тело контактирует с газовой фазой. За счет существования свободных валентностей на поверхности катализатора газовые молекулы адсорбируются его поверхностью, затем, оставаясь в адсорбированном состоянии, вступают в реакцию друг с другом или молекулами, вылетающими из газовой фазы, после чего продукты реакции десорбируются [1, 3]. Характер и прочность химических связей хемосорбирующихся частиц с поверхностью катализатора и число их, способное адсорбироваться в координационной полусфере одной молекулы катализатора, зависят от конкретной электронной структуры внешних электронных оболочек катализатора, типа кристаллической решетки, электронного строения молекул и характера возможных для молекулы типов связи [1, 4]. Так как при использовании катализаторов разложение моногидридов переносится из газовой фазы на поверхность твердого тела, реакция разложения моносилана и моногермана при этом

описывается уравнением  $n\text{MeH}_4 \rightarrow n_1\text{Me} + 2n_2\text{H}_2$ , где  $n$ ,  $n_1$  и  $n_2$  – стехиометрические коэффициенты, показывающие, сколько молекул данного сорта участвует в реакции.

Обозначим через  $[\text{MeH}_4]$ ,  $[\text{Me}]$  и  $[\text{H}_2]$  концентрацию молекул  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$  и  $\text{H}_2$ , адсорбированных на поверхности катализатора. Очевидно, что  $[\text{MeH}_4] = [\text{MeH}_4](t)$ ;  $[\text{Me}] = [\text{Me}](t)$ ;  $[\text{H}_2] = [\text{H}_2](t)$ , где  $t$  – время течения реакции. Если оно отсчитывается от момента начала реакции, то выражения  $[\text{MeH}_4](0) - [\text{MeH}_4](t)$ ;  $[\text{Me}](0) - [\text{Me}](t)$ ;  $[\text{H}_2](0) - [\text{H}_2](t)$  представляют собой числа молекул моногидрида, разложившихся за время  $t$ , и числа молекул продуктов реакции кремния, германия и водорода, образовавшихся за это же время. Тогда

$$\frac{[\text{MeH}_4](0) - [\text{MeH}_4](t)}{n} = \frac{[\text{Me}](0) - [\text{Me}](t)}{n_1} = \frac{[\text{H}_2](0) - [\text{H}_2](t)}{n_2}.$$

Значит, скорость реакции определяется скоростью разложения моногидрида или скоростью образования кремния и водорода или германия и водорода соответственно, т. е.

$$v_p = -\frac{1}{n} \frac{d[\text{MeH}_4](t)}{dt} = \frac{1}{n_1} \frac{d[\text{Me}](t)}{dt} = \frac{1}{n_2} \frac{d[\text{H}_2](t)}{dt}.$$

Скорости разложения моногидридов кремния и германия и образования кремния или германия и водорода находятся по уравнениям:  $v_0 = n/v_p$ ,  $v_{01} = n_1 v_p$ ,  $v_{02} = n_2 v_p$  соответственно.

В общем виде скорость реакции запишется  $v_p = K_p [\text{MeH}_4]^m$ , где  $K_p$  – константа скорости реакции;  $m$  – кинетический коэффициент, представляющий собой порядок реакции по моногидриду. В случае разложения моносилана и моногермана кинетический коэффициент совпадает со стехиометрическим и равен единице [4, 5].

Константа скорости реакции определяется по уравнению Аррениуса [6]:  $K_p = K_0 e^{-E/kT}$ , где  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации реакции разложения моногидрида;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Значение энергии активации находится по закону Аррениуса из зависимости  $\ln K_p = f(1/T)$ , которая описывается прямой линией (наклон прямой характеризует  $E$ , а пересечение с осью ординат –  $K_0$  [5]).

### Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, платинорениевая шпинель при разложении моносилана снижает энергию активации от  $1,5 \cdot 10^{-19}$  до  $7,5 \cdot 10^{-20}$  Дж, а при разложении моногермана от  $0,9 \cdot 10^{-19}$  до  $4,3 \cdot 10^{-20}$  Дж. Скорость образования пленок кремния и германия в этом случае при прочих равных условиях и заданной температуре подложки, возрастает в два раза (см. рис. 1, а, б), а увеличение температуры подложки от 723 до 1073 К способствует ускорению реакции разложения при отсутствии и наличии катализаторов (см. рис. 1, в, г). Выход кремния и германия на чистой платинорениевой шпинели возрастает в указанном интервале температур подложек на 35–45 %, а на модифицированной окисью церия – на 40–55 % по сравнению с обычным процессом разложения моногидридов на кремниевых подложках.

Интенсификация процесса разложения моногидридов кремния и германия на подложках происходит, по-видимому, за счет образования в зоне катализатора активных радикалов и комплексов типа  $\text{MeH}_3^{+1}$ ,  $\text{MeH}_2^{+2}$ ,  $\text{H}_2\text{-Me} = \text{Me-H}_2$ . В этом случае к подложке переносятся осколки молекул исходных веществ, свободная энергия которых обычно заметно превышает энергию молекул исходного и конечных продуктов. Будучи в переходном состоянии, молекула обладает на поверхности повышенной реакционной способностью. Это может приводить к различным внутримолекулярным превращениям, составляющим часть суммарного каталитического превращения в области подложки. Их вероятность повышается при образовании нестабильных переходных состояний, которые в рассматриваемом случае по отношению к внутренним превращениям адсорбированных молекул и их реакциям с другими молекулами являются активным преадсорбционным состоянием.

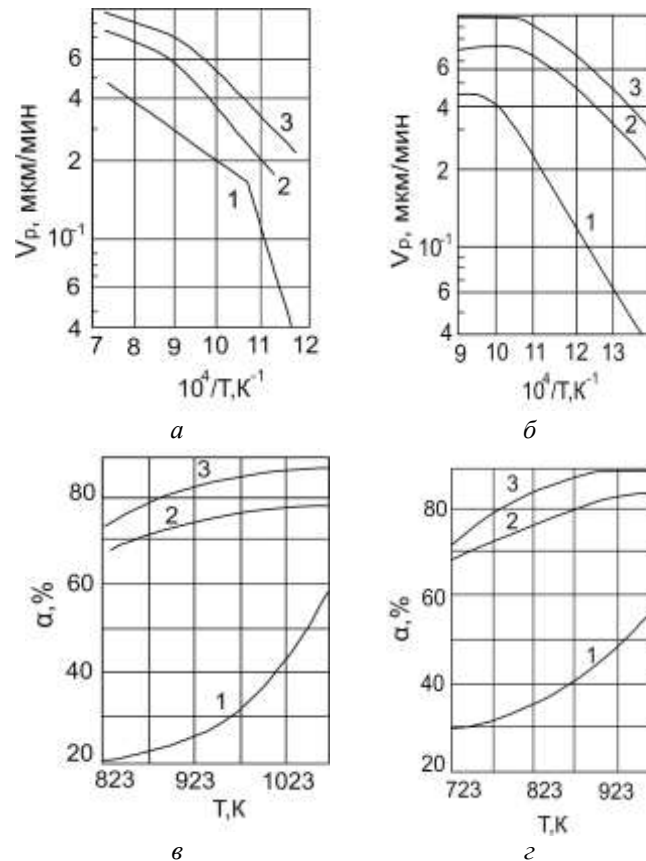


Рис. 1. Зависимость скорости образования кремния (а) и германия (б), полноты разложения моносилана (в) и моногермания (г) от температуры подложки  $T$  (температура катализатора 623 К): 1 – без катализатора; 2 – катализатор – платинорениевая шпинель; 3 – катализатор – платинорениевая шпинель, промотированная окисью церия

### Заключение

Использование платинорениевой шпинели, являющейся инициатором реакций разложения моногидридов кремния и германия, приводит к полному превращению моногидридов в кремний, германий и водород. Это перспективно при синтезе полупроводниковых и диэлектрических материалов для нужд микроэлектроники и микроэлектронной аппаратуры, поскольку позволяет получать их при температуре подложки на 200–300 градусов ниже, чем при традиционных технологических процессах разложения моногидридов.

### Список литературы

1. Комар О.М., Ковалевский А.А., Строгова А.С. Кремнийгерманиевые наноструктурированные пленки и нанокластеры. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. 345 с.
2. Колешко В.М., Ковалевский А.А. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. Минск: Наука и техника. 1978. 341 с.
3. Баландин А.А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализе. М.: Наука, 1968. 221 с.
4. Комар О.М., Ковалевский А.А., Строгова А.С. Полупроводниковый дисилицид титана: получение, свойства, использование. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 214 с.
5. Ковалевский А.А., Борисевич В.М., Долбик А.В. Исследование кинетики процесса осаждения слоев поликристаллического кремния в результате разложения моногидридов при пониженном давлении // Материалы. Технологии. Инструменты. 2007. Т. 12. № 4. С. 65–72.
6. Киреев А.В. Физическая химия. М.: Госхимиздат, 1955. 832 с.

### References

1. Komar O.M., Kovalevskij A.A., Strogova A.S. Kremnijgermanievye nanostrukturirovannye plenki i nanoklastery. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. 345 s. (in Russ.)
2. Koleshko V.M., Kovalevskij A.A. Polikristallicheskie plenki poluprovodnikov v mikrojelektronike. Minsk: Nauka i tehnika. 1978. 341 s. (in Russ.)

3. Balandin A.A. Sovremennoe sostojanie mul'tipletoj teorii geterogennogo katalize. M.: Nauka, 1968. 221 s. (in Russ.)
4. Komar O.M., Kovalevskij A.A., Strogova A.S. Poluprovodnikovyj disilicid titana: poluchenie, svojstva, ispol'zovanie. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 214 s. (in Russ.)
5. Kovalevskij A.A., Borisevich V.M., Dolbik A.V. Issledovanie kinetiki processa osazhdenija sloev polikristallicheskogo kremnija v rezul'tate razlozhenija monogidridov pri ponizhennom davlenii // Materialy. Tehnologii. Instrumenty. 2007. T. 12. № 4. S. 65–72. (in Russ.)
6. Kireev A.V. Fizicheskaja himija. M.: Goshimizdat, 1955. 832 s. (in Russ.)

#### **Сведения об авторах**

Ковалевский А.А., к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Строгова А.С., к.т.н., заместитель начальника студенческой науки и магистратуры Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Кузнецов Д.Ф., проректор по воспитательной работе Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Воронец Я.С., магистрант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

#### **Information about the authors**

Kovalevskii A.A., PhD, associate professor, leading researcher of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Strogova A.S., deputy chief of department of student's science and magistracy of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Kuzniatsou D.F., vice-rector for personal development of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Voronec Y.C., master student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

#### **Адрес для корреспонденции**

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, 4,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-29-376-95-59;  
e-mail: strogova@bsuir.by  
Строгова Александра Сергеевна

#### **Address for correspondence**

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovki st., 4,  
Belarusian state university  
of informatics and radioelectronics  
tel. +375-29-376-95-59;  
e-mail: strogova@bsuir.by  
Strogova Alexandra Sergeevna