

Механизм термического разложения силанов

А.А.Онищук, В.Н.Панфилов

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3, факс (383)234–2350*

Рассмотрены и обобщены сведения о механизме термического разложения силанов. Выделены и охарактеризованы главные стадии этого процесса. Основное внимание уделено элементарным гомогенным реакциям, процессам осаждения кремния из газовой фазы и образования аэрозолей. Рассмотрены различные модели образования аэрозолей. Обсуждены результаты теоретических и экспериментальных исследований этого процесса. Приведены данные о химическом составе твердого продукта пиролиза силанов — осадка на стенках реактора и аэрозольных частицах. Отмечено, что содержание водорода в твердом продукте изменяется в широких пределах.

Библиография — 211 ссылок.

Оглавление

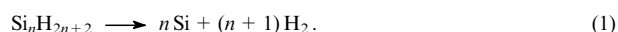
I. Введение	368
II. Термическое разложение моносилана	369
III. Гомогенный пиролиз дисилана	373
IV. Гетерогенное разложение силанов	373
V. Образование аэрозолей при пиролизе силанов	374
VI. Состав твердого продукта	377
VII. Заключение	378

I. Введение

Процессы термического разложения (пиролиз) силанов используют в микроэлектронике для получения слоев поликристаллического и аморфного кремния. Этим обусловлен интерес исследователей к данному процессу. Ежегодно появляются десятки публикаций, посвященных пиролизу силанов, однако следует отметить, что этот процесс изучен в значительно меньшей степени, чем пиролиз ближайших структурных аналогов силанов — алканов. Например, известно, что гомогенный пиролиз (крекинг) алканов протекает по неразветвленному цепному механизму. Предложенная еще в 1930-х годах количественная схема Райса¹ позволяет рассчитать состав продуктов крекинга любого индивидуального углеводорода. Результаты расчетов с использованием этой схемы хорошо согласуются с экспериментальными данными. Изучение влияния гетерогенных факторов на пиролиз углеводородов² привело к представлениям об участии поверхности не только в стадиях зарождения и обрыва цепей, но и в стадиях продолжения цепей.

К настоящему времени механизм пиролиза силанов (в отличие от механизма пиролиза углеводородов) изучен недо-

статочно полно. Вследствие меньшей прочности связей Si—H и Si—Si в силанах по сравнению со связями C—H и C—C в углеводородах, пиролиз силанов происходит при более низких температурах, и высокомолекулярные производные силанов являются не конечными, а промежуточными продуктами. Конечными продуктами термического разложения силанов являются газообразный водород и твердая фаза — кремний



Заметим, что обычно экспериментальные условия таковы, что реакция не успевает пройти до конца. Поэтому, как правило, твердым продуктом является не чистый, а гидрогенизированный (содержащий химически связанный водород) кремний. Содержание водорода в твердом продукте тем выше, чем ниже температура реакции. Кроме того, в реальных условиях помимо водорода в качестве продуктов регистрируются стабильные газообразные вещества (Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} и др.).

Пиролиз силанов — сложный процесс, включающей в себя большое число гомогенных и гетерогенных элементарных стадий. При низких давлениях ($P < 1$ кПа) преобладают гетерогенные стадии,^{3–7} и твердый продукт образуется в виде осадка на стенках, а при высоких давлениях доминируют гомогенные элементарные реакции, и твердый продукт образуется преимущественно в виде аэрозольных частиц (см., например,^{8,9}). Обычно термическое разложение силанов изучают в статическом реакторе^{10–19} ($600 < T < 750$ К), проточном реакторе^{10, 14, 20–29} ($800 < T < 1000$ К) и в ударных трубах^{30–35} ($900 < T < 2000$ К). Твердый продукт чаще всего представляет собой аморфный гидрогенизированный кремний. Содержание водорода в твердом продукте, выраженное в виде отношения $[\text{H}]/[\text{Si}]$, может варьироваться от ~ 2 ,¹⁵ 0.5,²⁷ 0.15 (см.⁸) при низких температурах и малом

А.А.Онищук. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИХКГ СО РАН. Телефон: (383)233–1322, e-mail: onischuk@ns.kinetics.nsc.ru

В.Н.Панфилов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (383)233–2381, e-mail: panfilov@ns.kinetics.nsc.ru

Область научных интересов авторов: химическая кинетика, цепные реакции, элементарные реакции, радикалы, радиоспектроскопия.

Дата поступления 10 мая 2000 г.

времени реакции до < 0.01 (см.³⁶) при высоких температурах и большом времени реакции.

Существуют условия, в которых промежуточный твердый продукт (гидрогенизированный кремний), образующийся в ходе пиролиза, влияет на кинетику и механизм этого процесса. В частности, такое влияние проявляется в ускорении реакции при образовании кремния с сильно разветвленной (за счет осаждения аэрозольных частиц) поверхностью.^{37,38} По мере изменения состава твердого продукта в ходе реакции меняется его реакционная способность, т.е. образуется твердая фаза переменного состава, влияющая на кинетику и механизм процесса.³ В этом заключается важная особенность пиролиза силанов.

В данном обзоре рассмотрены элементарные реакции, процессы осаждения кремния на стенки, образование аэрозолей, а также элементарные реакции, протекающие в твердом продукте в ходе пиролиза. Заметим, что в литературе хорошо освещены отдельные вопросы, связанные с термическим разложением силанов. Так, в ряде публикаций (см., например,^{39–44}) можно найти детальные сведения о гомогенных элементарных стадиях процесса. В обзорах^{45,46} систематизированы данные по химическому осаждению из газовой фазы и объяснены некоторые особенности этого процесса. В работах^{8,9,47} проанализированы результаты исследования образования аэрозолей при пиролизе силанов. В настоящем обзоре мы постарались не дублировать указанные выше публикации, в частности, поэтому детально не обсуждены элементарные гомогенные реакции и процессы химического осаждения из газовой фазы. Основное внимание уделено тем вопросам, которые, по нашему мнению, нуждаются в дополнительном освещении (например, вклад радикальных реакций) или рассмотрение которых может дать более полное представление о пиролизе силанов.

II. Термическое разложение моносилана

1. Первичный распад молекулы моносилана

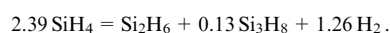
Наибольший объем информации накоплен о реакции термического разложения моносилана. Существуют различные точки зрения на то, как протекает первичный распад SiH_4 на SiH_2 и H_2 в различных условиях — гомогенно или гетерогенно. Так, при исследовании пиролиза силана в статическом реакторе¹⁵ ($P = 5–30$ кПа, $T = 650–700$ К) на основании того, что начальная скорость реакции не зависела от отношения площади поверхности к объему (S/V) авторы предположили, что первичная реакция протекает гомогенно. При изучении этого процесса в статическом и в струевом реакторах¹⁰ (в условиях более низких давлений и в предположении, что скорость начального разложения силана при $P = 10$ Па пропорциональна отношению S/V) было сделано заключение о гетерогенном протекании первичной реакции пиролиза во всем диапазоне давлений $1–10^4$ Па. Вывод работы¹⁰ подвергся критике. В частности, О'Нил и Ринг⁴⁸ с учетом результатов работы¹⁵ заново интерпретировали данные, опубликованные в статье¹⁰. Согласившись с тем, что при давлениях ниже 100 Па доминирует гетерогенный первичный распад, они убедительно показали, что при высоких давлениях (> 1 кПа) первичный распад протекает гомогенно. Такой вывод был подтвержден в работах по изучению пиролиза моносилана методом лазерного нагрева (в отсутствие влияния стенок). В исследовании⁴⁹ при давлении 2.7 кПа измерена энергия активации пиролиза моносилана, индуцированного лазерным излучением. Она составила 221 ± 29 кДж·моль⁻¹, что согласуется с результатами, полученными ранее в ударных трубах³⁰ и статическом реакторе.¹⁵ Авторы статьи⁵⁰, изучавшие пиролиз силанов под действием излучения непрерывного CO_2 -лазера при суммарном

давлении смеси $4 \cdot 10^4$ Па представили эффективную константу скорости пиролиза силана в виде $10^{11.5 \pm 0.6} \exp[-219 \pm 8 \text{ (кДж·моль}^{-1})/RT]$; значение энергии активации, полученное в данной работе, согласуется со значениями, приведенными в работах^{15,30,49}.

В настоящее время считается, что при давлении > 1 кПа первичная реакция разложения моносилана протекает гомогенно, а при более низких давлениях — гетерогенно.^{5,51}

2. Роль радикальных реакций при пиролизе моносилана

Впервые детальное изучение механизма гомогенного пиролиза моносилана было проведено Парнеллом и Уолшем¹⁵ в статическом реакторе. Кинетика пиролиза охарактеризована в рамках начальной (глубина превращения до 3%) и средней (глубина превращения 10–20%) стадий процесса. На начальной стадии реакция имела порядок по моносилану $\sim 3/2$, стехиометрия описывалась уравнением

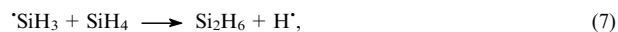


Суммарное давление в реакторе не менялось с течением времени, твердый продукт не выделялся. На средней стадии реакция имела первый порядок по моносилану, повышалось общее давление в реакторе и наблюдалось образование твердого продукта.

Авторы предложили два альтернативных механизма, с помощью которых можно объяснить экспериментальные результаты: молекулярный механизм



и радикальный механизм



Было отмечено, что порядок реакции $3/2$ можно объяснить как радикальным механизмом, так и молекулярным (в последнем случае необходимо предположить, что процесс протекает в области зависимости константы скорости от давления — режим «fall-off»). Позже расчеты константы скорости мономолекулярного распада моносилана (реакция (2)) методом Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (RRKM)³⁰ подтвердили порядок реакции $3/2$, наблюдавшийся Парнеллом и Уолшем. Тем не менее в течение двух последних десятилетий обсуждение возможной роли радикальных реакций при термическом разложении моносилана не прекращается.

Реакция (5) — разрыв связи Si—H в молекуле SiH_4 — является ключевой в радикальном механизме. Энергия связи Si—H определялась как экспериментальными, так и теоретическими методами. Например, Донкастер и Уолш⁵² при интерпретации экспериментальных данных по кинетике газовой реакции между I_2 и SiH_4 оценили энергию связи $\text{H}_3\text{Si—H}$ значением 378 ± 5.1 кДж·моль⁻¹. Энергия этой связи, найденная при изучении взаимодействия SiH_3 с HI и HBr в работе⁵³, составила 384.1 ± 2.0 кДж·моль⁻¹ (298 К), а в экспериментах по фотоионизации SiH_4 при 150 К получено⁵⁴ значение 372 ± 7 кДж·моль⁻¹.

Следует отметить, что экспериментально найденные значения энергии связи $\text{H}_3\text{Si—H}$ хорошо согласуются с теоретическими. Так, Сакс и Калхер⁵⁵ рассчитали энтальпии образования и энергии Гиббса гидридов кремния, содержащих до

трех атомов кремния. По их данным энергия диссоциации связи $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}$ составила $383.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В работе⁵⁶ при определении энергий атомизации для серии гидридов AH_n (A — элемент I–VII групп второго и третьего периодов таблицы Д.И.Менделеева) получено значение энергии связи $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}$, равное $384 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Расчет, приведенный в статье⁵⁷, дал значение этой величины 384, а в работе⁵⁸ оно составило $382 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Полученное в упомянутых работах среднее значение энергии связи $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}$ составляет $381 \pm 13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это значение не согласуется с экспериментально найденной энергией активации ($233 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) разложения моносилана на начальной стадии процесса.¹⁵ (Кроме того, чтобы скорость цепного разложения моносилана соответствовала экспериментально наблюдаемым скоростям, длина цепи должна превышать 10^6 , но, как показывают экспериментальные данные, полученные в ударных трубах,³⁰ среднее число столкновений между молекулой моносилана и молекулами продуктов в этих условиях не превышает 50.) Однако значение энергии активации, равное $233 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, хорошо согласуется с данными расчетов энергии активации реакции (2) (см., например,^{59, 60–64}).

В настоящее время принято, что первичной реакцией разложения моносилана является диссоциация молекулы SiH_4 на SiH_2 и H_2 , а не разрыв связи $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}$, но до сих пор нет единого мнения относительно того, насколько велик вклад радикальных реакций в последующие стадии пиролиза. Имеется ряд публикаций, в которых ставился вопрос о роли SiH_3 в процессе термического разложения моносилана. Так, в работе¹⁴ изучался пиролиз эквимольной смеси SiH_4 и SiD_4 в проточном и струевом реакторах. Чтобы объяснить образование смешанных силанов и дисиланов, а также отличие результатов, полученных в статическом и проточном реакторах, авторы привлекли механизм, предусматривающий участие SiH_3 .

Хаас и Ринг²⁴ исследовали термическое разложение моносилана в присутствии ацетилена. Разложение проводили в проточном реакторе при $690-710 \text{ К}$. На основании анализа продуктов реакции высказано предположение, что основным продуктом начального разложения являются силильные радикалы.

Работа³³ посвящена исследованию разложения моносилана в одноимпульсной ударной трубе при $1200-1300 \text{ К}$. Авторами был сделан вывод, что наблюдавшуюся скорость разложения моносилана нельзя объяснить радикальным механизмом, поэтому первичным актом распада моносилана является мономолекулярный отрыв H_2 . Методом RRKM были рассчитаны константы скорости отрыва H_2 от SiH_4 . При сравнении полученных и экспериментальных (данные Парнелла и Уолша¹⁵) значений выяснилось, что они отличались в 40 раз. На основании этого был сделан вывод, что в условиях статического реактора преобладает цепной механизм.

Чтобы выяснить, протекает ли первичный акт распада моносилана по молекулярному механизму (т.е. в результате отрыва H_2 от молекулы SiH_4), авторы исследования¹⁸ провели термическое разложение SiH_4 в статическом реакторе с добавлением этилена. На основе анализа продуктов пиролиза предположено, что радикалы SiH_3 , образовавшиеся в результате медленного гетерогенного разрыва связи $\text{Si}-\text{H}$, участвуют, хоть и в незначительной мере, в пиролизе силана. Для проверки этого предположения провели пиролиз смеси SiH_4 и SiD_4 . В водородной фракции была обнаружена относительно высокая доля HD, что, по мнению авторов, подтверждает участие силильных радикалов в пиролизе.

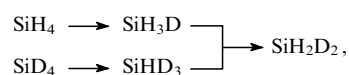
В упоминавшемся выше исследовании¹⁰ обнаружено начальное ускорение пиролиза силана в статическом и проточном реакторах в диапазоне давлений $1-10^4 \text{ Па}$. Авторы

пытались объяснить последующее ускорение разложения силана выделением радикалов с поверхности в газовую фазу. В качестве возможного рассматривали вариант выделения атомов водорода в газовую фазу с последующей цепной реакцией (процессы (6) и (7)).

В работе⁵⁰ исследовали газофазный пиролиз моносилана в смеси с Ag и SF_6 под действием излучения непрерывного CO_2 -лазера. Суммарное давление смеси составляло $4 \cdot 10^4 \text{ Па}$; парциальное давление моносилана — 10^2-10^3 Па . Экспериментально изучено влияние добавок пропилена в качестве ингибитора радикальных реакций. Установлено, что при добавлении пропилена уменьшается эффективная константа скорости пиролиза силана. Авторы считают, что при наличии ингибитора реакция развивается по молекулярному механизму и характеризуется энергией активации $281.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В отсутствие ингибитора становятся существенными радикальные стадии, и эффективная энергия активации такого процесса снижается до $217 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Чтобы выяснить, участвуют ли силильные радикалы в пиролизе моносилана, была проведена серия экспериментов по разложению моносилана в присутствии олефинов и ацетилена в статическом реакторе.¹¹ Дополнительную информацию о природе термического разложения моносилана удалось получить при анализе кинетики пиролиза силан-ацетиленовой смеси. На основании кинетики первого порядка, полученной для этой смеси, авторы заключили, что силильные радикалы не участвуют в разложении в данных условиях. Предложена возможная схема радикального механизма разложения моносилана в присутствии олефинов. Согласно этой схеме должны образовываться легкие алканы. Отсутствие легких алканов среди экспериментально зарегистрированных продуктов позволило сделать вывод, что силильные радикалы не вносят существенного вклада в реакцию.

В работе¹² приведены результаты изучения пиролиза смеси SiH_4 и SiD_4 в статических условиях при пониженных давлениях, в частности, кинетические кривые образования H_2 , HD и D_2 . Обнаружено, что концентрация HD на начальной стадии процесса растет медленнее, чем на последующих. Анализ образования изотопных молекул водорода свидетельствует о преобладании молекулярного механизма разложения моносилана. Установлена последовательность образования смешанных дейтеропродуктов силана



которую авторы объяснили обменными реакциями с участием радикала SiH_3 такими, например, как



На начальном этапе пиролиза концентрации Si_2H_6 , $\text{Si}_2\text{H}_4\text{D}_2$, $\text{Si}_2\text{H}_2\text{D}_4$ и Si_2D_6 превышают концентрации других дейтеропродуктов дисилана. Это свидетельствует о преимущественном образовании дисилана при взаимодействии SiH_2 и SiH_4 . Таким образом, закономерности образования изотопных молекул водорода и дейтеродисиланов свидетельствуют о значительном вкладе молекулярного механизма.

При изучении гетерогенного разложения моносилана при давлении $0.5-4 \text{ Па}$ зарегистрировано выделение в газовую фазу атомов водорода и радикалов SiH_3 .⁶¹ Нагретая поверхность была расположена непосредственно у ионного источника так, чтобы практически все радикалы, выделяющиеся с поверхности в газовую фазу, доходили до входного отверстия ионизационной камеры практически без столкновений с молекулами газа. При $T > 1800 \text{ К}$ почти весь водород из разложившегося SiH_4 выделяется в виде атомов H. При $T < 1800 \text{ К}$ часть водорода выделяется в виде молекул

H_2 . Выделение атомов водорода в интервале температур 1300–1800 К характеризуется энергией активации 176 кДж·моль⁻¹, при температуре ниже 1300 К энергия активации составляет 46 кДж·моль⁻¹. Эффективность образования радикалов SiH_3 при гетерогенном разложении силана составляет 0.014–0.05. По мнению авторов, выделение радикалов SiH_3 с поверхности происходит в результате обмена атомом водорода между молекулой SiH_4 и локализованной на поверхности оборванной связью.

В работе²⁸ методом лазерного магнитного резонанса проводили прямую регистрацию радикалов SiH_3 при термическом разложении моносилана в струевом реакторе. Использовали смесь моносилана с аргоном (общее давление 60–500 Па, парциальное давление моносилана 2.3–18 Па). Концентрация радикалов SiH_3 менялась от 10^{10} до 10^{12} см⁻³ при изменении температуры реактора от 830 до 1250 К (10% SiH_4 при общем давлении 400 Па). Было высказано предположение, что радикалы SiH_3 образуются в гетерогенных процессах.

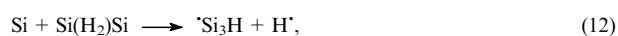
В исследовании¹⁹ показана возможность химической индукции пиролиза моносилана. Пиролиз проводили в цилиндрическом металлическом реакторе. При комнатной температуре напускали смесь SiH_4 и O_2 с содержанием кислорода до 2%. Смесь поджигали искрой или химическим способом. Степень превращения моносилана достигала 60%. Химический способ поджигания заключался в том, что при определенных соотношениях концентраций SiH_4 и O_2 и давлениях смесь может самовоспламениться даже при комнатной температуре. Если в каком-либо небольшом объеме сосуда устанавливается необходимое отношение $[SiH_4]:[O_2]$, то в этом объеме происходит самовоспламенение. Затем волна горения распространяется по всему объему, что приводит к существенному выгоранию моносилана. По мнению авторов, распад силана в данных условиях имеет разветвленно-цепной характер. Кислород необходим только на стадии зарождения цепей. Образующиеся на этой стадии атомы и радикалы участвуют в цепных реакциях распада моносилана, что и приводит к его значительному расходованию. Средняя длина цепи составляет ~10.

При изучении пиролиза моносилана в статических условиях при давлении 0.2–5 кПа установлено,⁴ что увеличение удельной поверхности (S/V) при 669 К приводит к росту, а при 779 К — к уменьшению скорости разложения. Полученные зависимости интерпретированы авторами на основе радикально-цепного механизма: предположено, что с ростом S/V при низких температурах увеличивается скорость гетерогенного разложения моносилана, а при высоких температурах увеличивается скорость гетерогенного обрыва цепей.

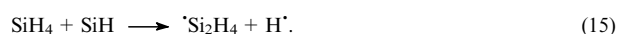
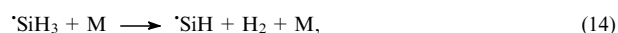
Авторы статьи⁶² также считают, что существенную роль при пиролизе моносилана играет цепной процесс — реакции (6) и (7). Энергии активации, найденные с помощью квантово-химических расчетов методом *ab initio*, составили для этих реакций 36 и 133 кДж·моль⁻¹ соответственно.

Работа³⁵ посвящена изучению образования атомов водорода при пиролизе моносилана в ударной трубе. За реакцией следили по поглощению излучения атомами водорода при длине волны $\lambda = 121.6$. Использовали смесь Ar и SiH_4 (суммарное давление 1–1.5 атм, доля моносилана в смеси ~10⁻⁵). Была получена временная зависимость концентрации атомов водорода. Отмечены особенности этой зависимости: S-образное изменение концентрации при низких температурах, а также рост максимальной концентрации с повышением температуры до ~1600 К и ее уменьшение при увеличении температуры от 1600 до 2300 К. Кроме этого при $T \geq 1800$ К становится заметной двухстадийность образования атомов водорода, так как характерное время нарастания концентрации водорода существенно превышает

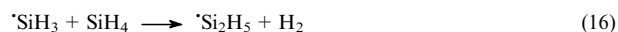
время распада SiH_4 . Перечисленные особенности свидетельствуют о сложном характере процессов образования атомов водорода, которыми, по мнению авторов, являются



Таким образом, было установлено, что пиролиз моносилана даже в гомогенных условиях при высокой степени разбавления приводит к появлению значительного количества водорода (5–10% от начальной концентрации силана). Атомы водорода образуются не при распаде SiH_4 или SiH_2 , а во вторичных бимолекулярных реакциях. Авторы делают вывод, что водород может участвовать в цепном процессе, включающем реакцию (6), а также



Чтобы оценить роль радикальных реакций в термическом разложении моносилана, необходимо знать константы скорости соответствующих реакций. К сожалению, в литературе информация об этих реакциях очень скудная. Так, в работе⁶³ для процессов взаимодействия SiH_3 и Si_2H_6 , SiH_3 и SiD_4 , H и SiH_4 ($T = 300$ К) получены константы скорости $\leq (7 \pm 4) \cdot 10^{-15}$, $\leq (4 \pm 2) \cdot 10^{-14}$, $\leq (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-13}$ см³·с⁻¹ соответственно. Для реакции (7) рекомендована⁶⁴ (на основании расчетов энергии активации) константа скорости $1 \cdot 10^{-10} \exp[-56.1 \text{ (кДж·моль}^{-1})/RT]$ см³·с⁻¹. В работе⁶² рассчитанная энергия активации для реакции (7) составила 133 кДж·моль⁻¹. В работе⁶⁵ для реакции



приведена константа скорости

$$k_{16} = 2.94 \cdot 10^{-12} \exp \left[- \frac{18.4 \text{ (кДж·моль}^{-1})}{RT} \right].$$

Значения константы скорости реакции (5), рассчитанные на основе вариационной теории переходного состояния для интервала температур 200–1000 К (см.⁶⁶), хорошо согласуются с экспериментальными величинами.

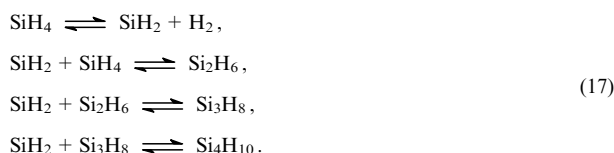
Из приведенных выше данных видно, что вопрос о роли радикальных реакций при пиролизе моносилана остается открытым. Тем не менее можно сделать следующие выводы. Во-первых, в условиях гомогенного пиролиза первичной реакцией разложения силана является диссоциация SiH_4 на H_2 и SiH_2 (реакция (2)). Во-вторых, даже в области относительно высоких давлений (когда доминируют гомогенные реакции), по-видимому, существуют условия, при которых радикальные реакции вносят заметный вклад. В статических и проточных реакторах радикалы, очевидно, образуются в гетерогенных реакциях.⁶⁷

В пользу последнего вывода свидетельствует, в частности, следующее. При изучении пиролиза моносилана в проточном реакторе в смеси 5% SiH_4 + 95% Ar (общее давление 6.6 кПа) были найдены константы разложения моносилана для температур 843 и 933 К — соответственно 0.25 и 3.6 с⁻¹. Попытаемся оценить возможный вклад радикальных реакций в этот процесс. Измеренная в работе²⁸ методом лазерного магнитного резонанса концентрация радикалов SiH_3 при пиролизе моносилана в струевом реакторе в смеси 10% SiH_4 + 90% Ar (общее давление 400 Па) составила $1 \cdot 10^{10}$ и $5 \cdot 10^{10}$ см⁻³ соответственно при 843 и

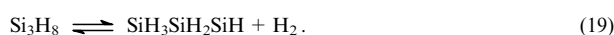
933 К. Сигнал SiH_3 оказался пропорциональным квадрату общего давления (при фиксированной доле силана в исходной смеси) и парциальному давлению силана (при фиксированном общем давлении). Экстраполируя данные работы²⁸ для смеси 5% SiH_4 + 95% Ar (общее давление 6.6 кПа), получаем $[\text{SiH}_3] \approx 1 \cdot 10^{12}$ и $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ для температур 843 и 933 К соответственно. Используя значение константы скорости реакции (16), приведенное в работе⁶⁵ (см. выше), найдем отношения скорости этой реакции к $[\text{SiH}_4]$. При температурах 843 и 933 К эти отношения соответственно равны 0.2 и 1.37 с^{-1} . Оцененная таким образом скорость реакции (16) сравнима по величине с экспериментально измеренной скоростью разложения моносилана. К сожалению, в работе⁶⁵ не приводятся подробности того, как было получено выражение для константы скорости реакции (16). Поэтому данная оценка позволяет лишь предполагать, что вклад радикальных реакций в процесс пиролиза может быть существенным.

3. Механизм гомогенного пиролиза моносилана

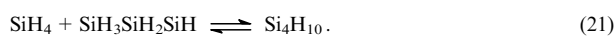
В настоящее время считается (см., например,³⁹), что основной вклад в процесс гомогенного пиролиза моносилана (по крайней мере, на ранних стадиях) вносят реакции



Силилен (SiH_2), образующийся в реакции первичного распада моносилана, вступает в реакцию с другой молекулой моносилана, в результате образуется дисилан. Далее последовательно происходят реакции силилена с дисиланом (с образованием трисилана), силилена с трисиланом (с образованием тетрасилана) и т.д. Образование полисиланов сопровождается их диссоциацией и появлением замещенных силиленов



Реакции замещенных силиленов с моносиланом приводят к образованию трисилана, тетрасилана и т.д.



Кроме того, имеют место реакции изомеризации типа



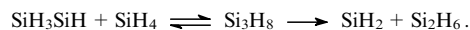
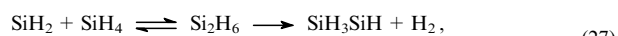
реакции мономолекулярного отрыва водорода, например



и т.д. По данным работ^{39,68} промежуточный продукт Si_2H_2 имеет два изомера, среди которых более стабильным является $\text{Si}(\text{H}_2)_2$. Частица Si_3H_4 также имеет два изомера.⁴⁷

Переход от начальной стадии пиролиза к средней сопровождается ускорением процесса. Впервые это ускорение

исследовал Г.Г.Девятых с соавт.¹⁶ Более детально переход от начального периода к среднему изучен Парнеллом и Уолшем,¹⁵ а первый механизм начального ускорения предложен в работе.⁶⁹ Реакции представляют собой автокаталитический процесс с промежуточным продуктом SiH_3SiH .



Результаты моделирования, проведенного в работе³⁹, показали, что начальное ускорение, наблюдавшееся в условиях статического реактора,¹⁵ соответствует механизму, включающему реакции (27). Заметим, что в случае пиролиза моносилана в проточном реакторе также удалось описать начальное ускорение на основе механизма с реакциями (27).^{27,67}

В работах^{13,70} предложен альтернативный гетерогенный механизм начального ускорения пиролиза силана для условий статического реактора (реализованных в работе Парнелла и Уолша¹⁵). Было предположено, что причиной начального ускорения является модификация поверхности в ходе реакции. В результате с поверхности в газовую фазу выделяется SiH_2 , что приводит к ускорению гомогенного пиролиза. Данный механизм не выдерживает критики³⁹ в связи с тем, что скорость пиролиза и соотношения между продуктами в работе¹⁵ не зависели от отношения S/V . Кроме того, в пользу гомогенного механизма начального ускорения свидетельствуют результаты работ, в которых пиролиз силана проводился в отсутствие влияния стенок (ударные трубы³⁰ и лазерный пиролиз⁴⁹).

К настоящему времени установлены константы скорости многих гомогенных элементарных реакций, протекающих при пиролизе моносилана. В частности, для проведения численного моделирования пиролиза моносилана можно воспользоваться параметрами уравнения Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации.

В табл. 1 приведены значения A и E для реакции (2) — начального распада молекулы моносилана — при условии пиролиза неразбавленного силана для различных давлений.

Чтобы данные табл. 1 можно было применить к смеси моносилана с аргоном, необходимо учесть, что для аргона эффективность соударений по сравнению с моносиланом составляет ~ 0.2 .⁴³ Параметры уравнения Аррениуса для некоторых других элементарных реакций пиролиза силана приведены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры уравнения Аррениуса для реакции первичного разложения моносилана в интервале температур 800–1500 К.⁶⁰

P , Па	A , с^{-1}	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
0.1	$1.5 \cdot 10^7$	214.4
1.3	$1.5 \cdot 10^8$	214.4
13	$1.5 \cdot 10^9$	214.4
$1.3 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^{10}$	214.4
$1.3 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^{11}$	214.8
$1.3 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^{12}$	218.6
$1.3 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^{13}$	223.6
∞	$3.4 \cdot 10^{15}$	250.4

Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса (A , $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ или с^{-1} ; E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) для реакций, протекающих при пиролизе силана.

Реакция	A	E	Ссылки
$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$	$9.8 \cdot 10^{-13}$	–2.3	40
$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	–3.0	40
$\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$	$1.3 \cdot 10^{15}$	213	43
$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$3.1 \cdot 10^{-10}$	–1.9	40
$\text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6$	$4.9 \cdot 10^{15}$	222	42
$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$3.7 \cdot 10^{-10}$	–2.0	40
$\text{Si}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_2$	$6.31 \cdot 10^{15}$	223.6	70
$\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{SiSiH} + \text{H}_2$	$7.9 \cdot 10^{15}$	237	70
$\text{H}_3\text{SiSiH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	9.2	70
$\text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH} + \text{H}_2$	$1.8 \cdot 10^{15}$	229	70
$\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$2.83 \cdot 10^{-10}$	9.2	70
$\text{SiH}_4 + \text{H}_3\text{SiSiH} \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$6.6 \cdot 10^{-11}$	–10.9	70
$\text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{H}_3\text{SiSiH}$	$9.3 \cdot 10^{14}$	209	42
$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH} \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$6.6 \cdot 10^{-11}$	–10.9	70
$\text{Si}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}$	$4.4 \cdot 10^{15}$	210.3	70
$\text{H}_3\text{SiSiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4$	$6.2 \cdot 10^9$	6.5	72
$\text{Si}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{SiSiH}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	52.7	72
$\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH} \rightarrow \text{SiH}_3\text{SiHSiH}_2$	$6.2 \cdot 10^9$	6.5	70, 71
$\text{SiH}_3\text{SiHSiH}_2 \rightarrow \text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	52.7	70, 71

III. Гомогенный пиролиз дисилана

Возможные элементарные реакции, протекающие при термическом разложении дисилана, обсуждены в теоретических работах^{72–75}. Экспериментальным исследованиям пиролиза дисилана и высших силанов посвящены статьи^{32, 42–44, 76, 77}. Хроматографический анализ продуктов пиролиза дисилана, проведенного в статических условиях при давлении $3 \cdot 10^3$ – 10^4 Па и температурах 560–610 К, показал, что продуктами были моносилан, трисилан, два изомера тетрасилана и водород.⁷⁶ Определены параметры уравнения Аррениуса для реакций образования моносилана, трисилана и водорода. Предложен механизм разложения дисилана, в котором начальной стадией является диссоциация Si_2H_6 на SiH_2 и SiH_4 , далее SiH_2 последовательно взаимодействует с Si_2H_6 (с образованием Si_3H_8) и с Si_3H_8 (с образованием Si_4H_{10}) и т.д. На основании экспериментальных данных сделан вывод, что водород является вторичным продуктом реакций.

Авторами работы⁴⁴ кинетика разложения дисилана изучалась с помощью одноимпульсной ударной трубы в интервале температур 850–1000 К и давлении $(3.1–3.6) \cdot 10^5$ Па. Они считали, что одновременно протекают две первичные реакции распада дисилана — прямая реакция (18) и обратная (3). Для этих реакций были найдены параметры уравнения Аррениуса (см. табл. 2).

Мартин, Ринг и О'Нил⁴³ экспериментально изучали термическое разложение дисилана в статических условиях. Получены зависимости константы скорости этого процесса от температуры и давления. Рассчитанные значения параметров уравнения Аррениуса существенно отличались от соответствующих значений, приведенных в работе⁷⁶.

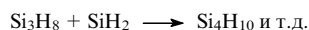
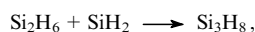
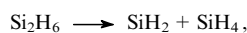
Позже те же авторы продолжили экспериментальное изучение термического разложения дисилана, а также три- и тетрасилана в условиях статического реактора.⁴² Были получены параметры уравнения Аррениуса для первичных реакций диссоциации этих силанов.

По результатам исследования кинетики термического разложения дисилана в ударной трубе в диапазоне температур 1000–3100 К установлено,³² что разложение дисилана протекает в основном через образование SiH_2 и SiH_4 .

В работе⁷⁸ проводилось изучение термического разложения дисилана при температуре 300–1000 К и давлении

100–1000 Па с помощью методов резонансно усиленной многофотонной ионизации (РУМФИ) и многофотонной ионизации (МФИ). Методом РУМФИ зарегистрировано образование атомов кремния в ходе пиролиза.

Таким образом, рассмотренные выше данные показывают, что на начальной стадии пиролиза дисилана доминируют реакции



Кроме того, имеет место канал диссоциации молекулы дисилана с образованием силилсилана H_3SiSiH и водорода — прямая реакция (18). Силилсилан находится в равновесии со своим изомером дисиланом Si_2H_4 (равновесие (22)).

Силилсилан активно реагирует с дисиланом (и другими силанами), например,



Таким образом, пиролиз дисилана может сопровождаться некоторым ускорением процесса за счет дополнительного расходования Si_2H_6 в результате его взаимодействия с H_3SiSiH и другими замещенными силанами.

IV. Гетерогенное разложение силанов

К настоящему времени опубликованы подробные обзоры, посвященные осаждению кремния на поверхность в результате гетерогенного разложения силанов (см., например,^{45, 46}). Поэтому мы лишь вкратце рассмотрим процессы химического осаждения из газовой фазы. Публикации, связанные с гетерогенным пиролизом, условно можно разделить на две группы: к первой группе относятся работы по изучению скорости роста пленок кремния в зависимости от макроскопических условий (таких как температура, давление, состав газообразной смеси); ко второй группе — исследования элементарных гетерогенных реакций на хорошо охарактеризованной идеальной поверхности монокристаллического кремния с привлечением современных методов анализа поверхности.

1. Рост пленок кремния в результате гетерогенного разложения силанов

Основной целью работ по изучению скорости роста пленок кремния при химическом осаждении из газовой фазы является поиск оптимальных условий осаждения. Как правило, такая цель диктуется технологическими потребностями микроэлектроники. Большая часть экспериментов проводилась при пониженных давлениях, чтобы исключить образование аэрозольных частиц, осаждение которых на поверхность растущих слоев ухудшает качество изделий. В большинстве работ по химическому осаждению из газовой фазы предшественниками кремниевых пленок служили силан^{5, 60, 79–93} и дисилан.^{5, 60, 80, 81, 89, 94–99} Условия осаждения в этих работах подбирались таким образом, чтобы вклад гомогенных реакций был пренебрежимо мал. Поэтому, используя данные этих публикаций, можно определить вероятность диссоциативной адсорбции моносилана (ε_s) и дисилана (ε_{ds}). Например, ε_s определяется по формуле

$$\varepsilon_s = \frac{W\rho}{Zm}, \quad (29)$$

где W — скорость роста пленки, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; ρ — плотность растущей пленки кремния ($\rho \approx 2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$); Z — частота столкновений молекул моносилана с единичной поверхностью;

m — масса атома кремния. Величина ε_{ds} определяется аналогично.

Обобщив данные указанных выше работ, мы получили формулы вероятности диссоциативной адсорбции моно- и дисилана для широкого диапазона температур и парциальных давлений этих веществ ($750 < T < 1000$ К, $2 \cdot 10^{-4} < p_s < 2$ кПа, $1 \cdot 10^{-4} < p_{ds} < 1$ кПа)²⁷

$$\varepsilon_s = 10^{3.0} \exp \left[-\frac{148 \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1})}{RT} \right] \cdot (p_s)^{-0.59}, \quad (30)$$

$$\varepsilon_{ds} = 10^{1.6} \exp \left[-\frac{119 \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1})}{RT} \right] \cdot (p_{ds})^{-0.70}, \quad (31)$$

где p_s и p_{ds} — парциальные давления силана и дисилана соответственно. На рис. 1, 2 в качестве примера приведены зависимости вероятностей адсорбции моно- и дисилана от их парциальных давлений.

Вероятности диссоциативной адсорбции трисилана примерно такая же, как дисилана (для того же интервала парциальных давлений).⁸⁹ Отметим, что в указанном диапазоне температур транспорт молекул из газовой фазы на стенку не лимитирует процесс роста пленки.⁴⁶ Используя уравнения (29)–(31), можно оценить скорость роста пленки кремния при гетерогенном разложении силана или дисилана для широкого диапазона температур и давлений.

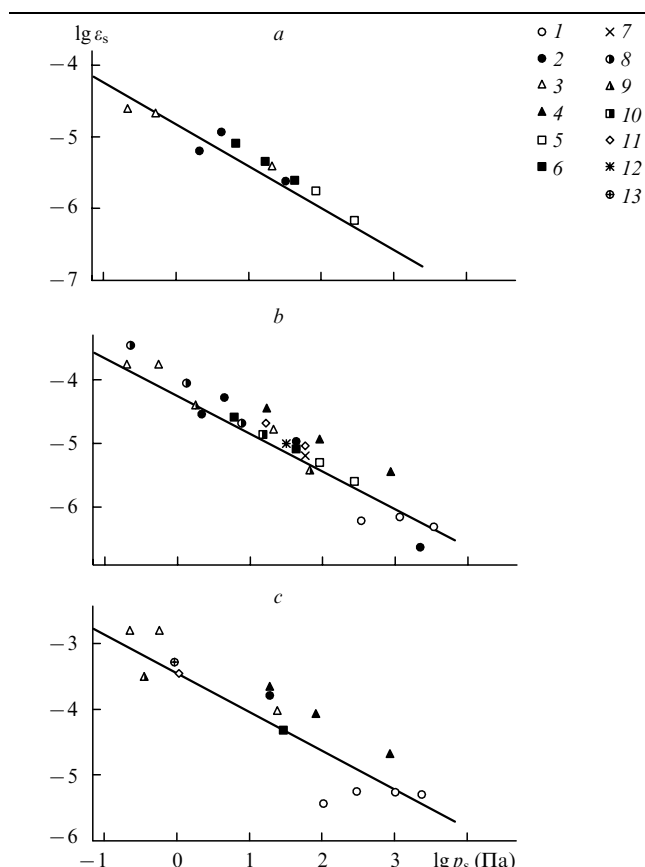


Рис. 1. Зависимость вероятности диссоциативной адсорбции моносилана от его парциального давления над поверхностью растущего слоя кремния при 813 (а), 863 (б) и 950 К (с).

Прямые — расчет по уравнению (30), точки — экспериментальные данные из работ⁹² (1),⁵ (2),⁸¹ (3),⁸⁷ (4),⁸⁶ (5),⁸⁴ (6),⁸⁸ (7),⁹⁶ (8),⁹⁵ (9),⁹¹ (10),⁸⁵ (11),⁹³ (12),⁸² (13).

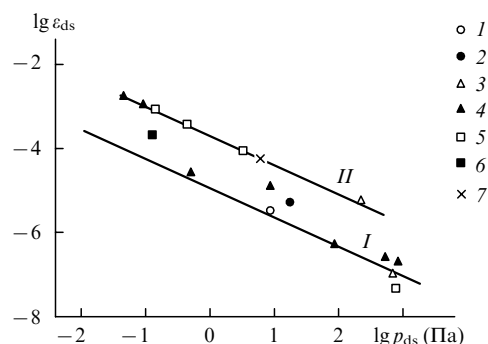


Рис. 2. Зависимость вероятности диссоциативной адсорбции дисилана от его парциального давления над поверхностью растущего слоя кремния при 738 (I) и 863 К (II).

Прямые — расчет по уравнению (31), точки — экспериментальные данные из работ⁵ (1),⁹⁶ (2),⁷⁹ (3),⁹⁹ (4),⁹⁵ (5),⁹¹ (6),⁹⁴ (7).

2. Диссоциативная адсорбция силанов на идеальной поверхности монокристаллического кремния

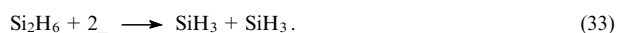
Информация о гетерогенных элементарных реакциях, протекающих в ходе пиролиза силана на поверхности образующегося твердого продукта — аморфного гидрогенизированного кремния — немногочисленна. Однако имеется немало работ, посвященных механизму роста кремния на хорошо охарактеризованных идеальных поверхностях Si(111) и Si(100). Авторы этих исследований используют такие современные методы анализа поверхности, как термодесорбция,⁹⁸ дифракция медленных электронов,^{98, 100, 101} вторичная ионная масс-спектрометрия,¹⁰² сканирующая туннельная микроскопия,^{103–108} дифракция отраженных быстрых электронов.^{109–111}

Установлено, что в элементарных реакциях гетерогенного разложения моно- и дисилана участвуют две соседние оборванные связи.^{104, 107} Элементарная реакция гетерогенного разложения моносилана может быть представлена следующим образом:^{104, 108, 112–114}



Здесь и далее символом $_$ обозначен активный центр поверхности (оборванная связь), $\underline{\text{H}}$ и $\underline{\text{SiH}}_3$ означает, что H и SiH_3 связаны с поверхностью (моно- и тригидридные группы соответственно).

Элементарная реакция гетерогенного разложения дисилана протекает следующим образом:^{105, 115, 116}



Возможен также следующий вариант:^{115, 117, 118}



Тригидридные группы нестабильны при высоких температурах и разлагаются в результате реакции^{105, 113, 116, 119–121}



где $\underline{\text{SiH}}_2$ — группа, связанная с двумя поверхностными атомами кремния.

V. Образование аэрозолей при пиролизе силанов

Выделяют три характерных этапа образования аэрозолей при пиролизе силанов: 1) нуклеация, т.е. образование зародышей, которые растут значительно быстрее, чем распадаются; 2) рост одиночных частиц в результате процессов

«конденсации» и коагуляции; 3) образование агломератов, состоящих из отдельных первичных частиц. Наименее изучена стадия нуклеации.

1. Экспериментальное исследование образования аэрозолей

В процессе термического разложения силанов при определенных условиях может происходить образование аэрозолей. Еверстейн¹²² изучал режимы эпитаксиального реактора, при которых имеет место образование аэрозолей. Он использовал смесь силана с водородом при атмосферном давлении. При различных температурах регистрировали нижний предел концентрации силана (критическая концентрация), выше которого визуально наблюдали образование аэрозолей. Критическая концентрация силана зависела от температуры реактора и менялась от 0.248 до 0.002% при повышении температуры от 1050 до 1410 К.

Авторы статьи¹²³ также изучали процесс образования аэрозолей в эпитаксиальном реакторе. Они использовали смесь силана с аргоном при атмосферном давлении. Если концентрация силана на входе в реактор превышала 0.2%, то при температуре 1370 К на выходе из реактора появлялся дым. По появлению дыма регистрировали начало газофазной нуклеации. Критическая концентрация силана уменьшалась с повышением температуры.

В работах^{9, 26, 124–129} проводили эксперименты по исследованию аэрозолеобразования в условиях проточных реакторов. Так, Слутмен и Парент⁹ определяли критические концентрации силана при низких температурах при разложении силана в смеси с инертными газами, а также с водородом. Эксперименты проводили в проточном вертикальном реакторе при атмосферном давлении. Установлено, что для всех газоносителей критическая концентрация силана обратно пропорциональна температуре. Гомогенная нуклеация в инертных газах начиналась при относительно низких температурах. В экспериментах со смесью силана с водородом образование аэрозолей регистрировали при гораздо более высоких температурах. Чтобы объяснить повышение температур, необходимо рассматривать химические реакции, задерживающие образование частиц. Авторы считают, что большой избыток водорода влияет на кинетику газофазных процессов, а именно способствует протеканию обратных реакций с силиленом, за счет чего уменьшается концентрация предшественников аэрозольных частиц.

Авторы статьи¹²⁴ проводили эксперименты в проточном реакторе пониженного давления. Использовали чистый силан. Время нахождения силана в горячей зоне составляло ~1 с. Начало гомогенной нуклеации регистрировали по слабой дымообразной вспышке. Критическая концентрация силана (выше которой регистрировали нуклеацию) увеличивалась в ~1.26 раза при повышении температуры от 970 до 1020 К.

В работе¹²⁵ изучали механизм осаждения поликристаллического кремния из силана в реакторе пониженного давления. Использовали смесь силана с азотом. По рассеянию лазерного излучения регистрировали образование аэрозольных частиц. Когда давление силана поднималось выше некоторой критической величины (при постоянной начальной доле силана в смеси), интенсивность рассеянного света резко возрастала. Так, при начальной мольной доле силана 0.3, скорости потока $400 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ и температуре 1000 К резкое повышение интенсивности рассеянного света наблюдалось при давлении ~85 Па. По результатам исследования частиц, отобранных при давлении 130 Па, методом электронной микроскопии сделано заключение, что такие частицы являются монокристаллами с характерным размером от 5 до 10 нм.

При изучении роста частиц кремния в результате конденсации при пиролизе силана в многоступенчатом проточном реакторе установлено,^{126, 127} что на первой ступени происходило образование первичных частиц кремния в результате гомогенной нуклеации. На второй ступени первичные частицы служили «ядрами конденсации» продуктов гетерогенного разложения силана и промежуточных продуктов гомогенного пиролиза. Отмечено, что возможен режим спонтанной гомогенной нуклеации. Чтобы реализовать данный режим варьируют такие параметры, как скорость потока, концентрация силана, температурный профиль. Методом электронной микроскопии изучена морфология частиц и их кристаллическая структура. Установлено, что частицы представляют собой неагломерированные сферы размером ~0.1 мкм. Большинство частиц имеют кристаллическую структуру.

Метод синтеза однородных по размеру сферических частиц в реакторе с пятью зонами нагрева рассмотрен в работе¹²⁸. Морфологию частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии, кристаллическую структуру — методами рентгеновской и электронной дифракции.

В публикации²⁶ также исследовали частицы, образовавшиеся в проточном реакторе. Эти частицы представляют собой кластеры, сформировавшиеся в результате гомогенного разложения силана, нуклеации и коагуляции. Размер кластеров составлял 1–10 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что частицы имеют кристаллическую структуру.

Результаты экспериментального изучения процесса образования аэрозолей в статических условиях рассмотрены в статьях^{4, 17}. В работе⁴ исследовали образование аэрозолей при термическом разложении силана, при давлении силана в реакторе 0.3–4.5 кПа и температуре 750–830 К. За образованием аэрозольных частиц следили по изменению светопропускания на длинах волн 515 и 755 нм. Авторы предположили, что предшественниками аэрозоля являются атомы кремния.

Критический характер зависимости образования аэрозолей от давления силана в статье¹⁷ объяснен конкуренцией процессов гомогенной нуклеации и осаждения кремния на стенки реактора.

Авторы работы⁸ изучали образование аэрозолей при пиролизе моно- и дисилана, разбавленных аргоном, в ударной трубе. За образованием частиц кремния следили по поглощению лазерных лучей на двух различных длинах волн. Была получена информация о размере, составе и счетной концентрации частиц. Исследование частиц методами электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии показало, что они имеют сферическую форму с диаметром в диапазоне 10–40 нм. Такие частицы слабо агломерированы и содержат 15 ат.% водорода.

Ряд работ^{130–135} посвящен изучению образования аэрозолей при нагреве силана излучением лазера. Флинт с соавт.^{130, 131} изучал образование частиц в смеси силана с аргоном под действием CO₂-лазера. По результатам регистрации рассеянного и прошедшего излучения были определены размер и счетная концентрация частиц. Сделан вывод, что частицы кремния образуются в виде аморфного кремния, а затем они кристаллизуются по мере продвижения в более горячие области реакционной зоны.

В работах^{133, 134} анализировали порошок кремния, полученный при лазерном нагреве силана. Для определения физико-химических параметров порошка использовали различные методы: размеры частиц и кристаллитов определяли методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, плотность — методом гелиевой пикнометрии. Кристаллическую структуру и размер кристаллитов определяли методом рентгеновской дифракции (по ширине

рентгеновских дифракционных линий по формуле Дебая–Шеррера), а также из данных электронной дифракции и темнопольной электронной микроскопии. Установлено, что в ходе лазерного пиролиза образуются как отдельные сферические частицы кремния, так и цепочечные агломераты частиц. Размеры первичных частиц, входящих в агломераты, находятся в диапазоне 10–100 нм. Частицы состоят из отдельных кристаллитов размером ~15 нм.

Особый интерес представляет морфология аэрозольных частиц кремния, образовавшихся при разложении силанов. В результате коагуляции этих частиц формируются агломераты неправильной формы.^{128, 136} Аналогичные агломераты Ag,^{137, 138} TiO₂,^{136, 139–144} SiO₂,^{141, 144–147} сажи^{148–150} образуются в природных и промышленных процессах.¹⁵¹ Данные структуры можно охарактеризовать фрактальной размерностью $D_f < 3$, которая является показателем степени в соотношении

$$M \propto \left(\frac{R}{a}\right)^{D_f}, \quad (36)$$

связывающем массу агломерата M с его радиусом R , a — средний радиус первичных частиц. Агломераты кремния, образовавшиеся в результате пиролиза моносилана при температурах 800–1720 К, имели фрактальную размерность $D_f = 1.5–1.7$ (см.^{29, 136}).

2. Механизм образования аэрозолей

Механизму образования аэрозолей при термическом разложении силанов уделяется большое внимание. Так, авторы работы¹⁷, изучая аэрозолеобразование при термическом разложении моносилана в статических условиях в области температур 723–823 К и давлений 66–1335 кПа предложили механизм формирования частиц из атомов кремния. Брейланд с соавт.,^{21, 22} исследуя термическое разложение силана при температурах 770–1070 К, пришел к выводу, что частицы могут образоваться из Si и Si₂. В работе¹²⁵ предложена модель гомогенной полимеризации в газовой фазе для условий реакторов пониженного давления. Согласно этой модели, частицы образуются из SiH₂. Уайт с соавт.¹³ а также Ринг и О’Нил⁷⁰ рассмотрели модель образования частиц из дисилана. В работе³⁹ высказано предположение, что предшественником твердого продукта в процессах осаждения на стенки и гомогенной полимеризации может быть трисилан. В модели, рассмотренной в исследовании¹⁵², начальной стадией образования аэрозолей считается реакция распада пентасилана. Сладек¹⁵³ предложил модель образования аэрозолей в реакторах пониженного давления, которая позволяет выделить условия гомогенной нуклеации и условия, в которых преобладают гетерогенные реакции. В основе модели лежит конкуренция процессов нуклеации и диффузии предшественников аэрозоля к стенкам.

В статье¹⁵⁴ предложена модель образования аэрозолей при пиролизе силана. Расчеты для температур 900–2400 К проводили в рамках классической теории нуклеации в предположении, что образование аэрозолей происходит из атомов кремния. При температурах 900–2000 К критический зародыш содержал несколько атомов кремния. В работе¹⁵⁵ также проведено теоретическое изучение нуклеации кремния при разложении силана на основе классической модели нуклеации.

Моделирование процесса образования аэрозолей при осаждении слоев кремния из моно- и дисилана при атмосферном давлении показало, что основой механизма является рост аэрозольных частиц в результате последовательного присоединения силиленов.⁷⁷

Кинетическая модель образования аэрозолей при термическом разложении силана предложена в исследовании¹⁵⁶. Суть модели сводится к тому, что на начальном этапе в

результате гомогенных реакций образуется зародыш частицы (SiH_m)_n, дальнейший рост которого осуществляется за счет его реакции с силаном.

В работе⁴⁷ рассмотрен механизм образования кластеров гидридов кремния при пиролизе силана. В модель заложена детальная химическая информация об относительной стабильности и реакционной способности различных возможных кластеров гидридов кремния. Данная модель позволяет рассчитать скорость нуклеации частиц. Были оценены термодинамические свойства кластеров гидридов кремния. Механизм включает обратимые и необратимые реакции образования гидридов кремния: первые происходят с участием частиц, содержащих до 10 атомов Si, а вторые — с участием частиц, содержащих 11–20 атомов Si. Выделены ключевые интермедиаты и реакции, ведущие к образованию частиц, изучена зависимость их образования от условий реакции.

Детальная кинетическая модель, которая описывает пиролиз исходных молекул и гомогенную нуклеацию частиц кремния в условиях ударной трубы, рассмотрена в публикации⁸. Кинетическая схема содержит 117 элементарных реакций и включает молекулы 42 типов (от полностью гидрогенизированных Si_nH_{2n+2} до ненасыщенных Si_nH_{2n}, Si₂H₂ и негидрогенизированных кремниевых кластеров Si_n). Модель описывает также процесс коагуляции аэрозольных частиц и их рост за счет реакций осаждения молекул из газовой фазы.

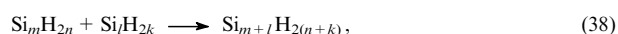
В работах^{128, 157} получены численные решения дискретно-секционных уравнений динамики аэрозолей, учитывающих взаимодействие отдельных кластеров, для условий, соответствующих различным типам реакторов. Были также выведены упрощенные уравнения реакции и коагуляции, позволяющие быстро предсказывать эволюцию аэрозолей. Оценено влияние скорости реакции, начальной концентрации пара, времени реакции, затравочных частиц и температурного профиля на свойства высокодисперсных частиц, образованных при пиролизе силана.

В статье⁶⁷ проведено численное моделирование образования аэрозолей в условиях гетерогенно-гомогенного термического разложения силана. Модель позволяла рассчитывать следующие параметры в зависимости от времени: степень разложения силана, концентрации ди- и трисилана, концентрацию и дисперсность образующихся аэрозольных частиц, содержание водорода, а также концентрацию активных центров (типа оборванных связей) в частицах. Данные моделирования и экспериментов находятся в разумном согласии.

Результаты рассмотренных выше работ показывают, что современные представления о процессе образования аэрозолей противоречивы и его механизм мало изучен. Одной из причин отсутствия единой точки зрения на механизм образования аэрозолей является недостаток экспериментальных данных. Как правило, в экспериментах определяют лишь некоторые из параметров процесса, например, такие как размер частиц^{8, 128} или температуру и концентрацию силана, при которых начинается гомогенная нуклеация.^{4, 9, 17, 122–126} Тем не менее на основании имеющихся в литературе данных можно сформулировать общие особенности образования аэрозолей при пиролизе силанов. Начальной стадией этого процесса является образование кластеров Si_mH_n. Термодинамические расчеты⁴⁷ свидетельствуют, что при малых размерах кластеров ($m \leq 10$) относительно велика скорость их распада, в результате которого уменьшается число атомов кремния в кластерах



Другими словами, концентрация кластеров данного сорта определяется квазиравновесием между реакциями образования этих кластеров за счет укрупнения более мелких



а также распада более крупных кластеров (реакции типа (37)), с одной стороны, и расхождением этих кластеров в аналогичных реакциях укрупнения и распада, с другой стороны. При больших размерах кластеров ($m > 10$) скорость их распада относительно мала, поскольку при диссоциации крупного кластера необходимо разорвать большее число связей Si—Si, чем при диссоциации малого кластера. Таким образом, можно считать кластеры с $m > 10$ частицами, а скорость образования кластеров с $m > 10$ — скоростью нуклеации.⁴⁷ Далее скорость роста частиц в основном определяется коагуляцией.⁶⁷

VI. Состав твердого продукта

В литературе практически отсутствуют подробные исследования химического состава аэрозольных частиц, образующихся при термическом разложении силанов; не много данных и о твердом продукте реакции, появляющемся на стенке при пиролизе силанов. Поэтому мы считаем необходимым рассмотреть экспериментальные данные по этому вопросу более подробно, чем в предыдущих разделах.

Твердый продукт (осадок на стенке и аэрозольные частицы) термического разложения силанов представляет собой поликристаллический кремний⁸ (высокие температуры и/или большое время реакции) или аморфный гидрогенизированный кремний³ (умеренные температуры и/или малые времена реакции). Содержание водорода в твердом продукте пиролиза варьируется в широких пределах (см. раздел I).

Связанный водород, содержащийся в аморфном гидрогенизированном кремнии, широко изучается в течение трех последних десятилетий. Получена детальная информация о колебательных модах моно- (SiH) и полигидридных (SiH₂, (SiH₂)_n, SiH₃) групп, присутствующих в аморфном гидрогенизированном кремнии (см., например,^{158–162}). ИК-Спектры содержат три характерные полосы поглощения в интервалах частот 550–750, 800–950 и 1900–2300 см^{–1} (см.¹⁵⁸). В области поглощения 1900–2300 см^{–1} можно выделить два пика при ~2000 и 2100 см^{–1}. В области 800–950 см^{–1} чаще всего наблюдается дублет с максимумами при 845 и 880 см^{–1} или одиночный пик с максимумом при 880 см^{–1}. В обзоре¹⁶⁰ собраны данные, позволяющие соотнести различные колебательные моды с линиями поглощения, наблюдаемыми в ИК-спектрах силанов (табл. 3).

Пик поглощения при ~2100 см^{–1} необходимо обсудить отдельно. В ранних работах^{163, 164} предполагалось, что для моногидридных групп характерны валентные колебания только при ~2000 см^{–1}. Однако хорошо известно, что валентные колебания моногидридных групп, локализованных на поверхности монокристаллического (см.^{116, 165} и библиографию в этих работах) и аморфного кремния^{166, 167},

имеют частоты ~2100 см^{–1}. Кроме того, в ИК-спектрах аморфного гидрогенизированного кремния наблюдали линии при 2140,¹⁶⁸ 2100,¹⁶⁹ 2085,^{170, 171} 2068 см^{–1} (см.¹⁷²) в отсутствие поглощения при 800–950 см^{–1} (соответствующего полигидридным группам, см. табл. 3). В работах^{173, 174} при нагреве аморфного гидрогенизированного кремния обнаружено увеличение интенсивности поглощения при 2100 см^{–1} в отсутствие поглощения в области 800–950 см^{–1}. Такие результаты свидетельствуют о том, что в аморфном гидрогенизированном кремнии могут быть два типа моногидридных групп, имеющих линии поглощения при 2000 и 2100 см^{–1}. В работах^{3, 175} на примере аэрозольных частиц аморфного гидрогенизированного кремния показано, что при хранении образцов на воздухе группы SiH с частотой колебания ~2000 см^{–1} не взаимодействуют, а с частотой колебания ~2100 см^{–1} взаимодействуют с кислородом воздуха. Взаимодействие последних проявлялось в уменьшении интенсивности линии при 2100 см^{–1} и появлении поглощения в области 2170–2300 см^{–1}. Поглощение в этой области обычно приписывают моногидридным группам, в которых атомы водорода и кислорода связаны с общим атомом кремния (Si—O—Si—H).^{176–182}

Метод эффузии водорода — один из наиболее информативных методов, использовавшихся для изучения аморфного гидрогенизированного кремния.^{183–194} Данный метод позволяет получить количественную информацию о содержании водорода в различных структурных группах. Суть метода заключается в следующем. Образец аморфного гидрогенизированного кремния нагревают с постоянной скоростью (20–40 К·мин^{–1}). В результате этого нагрева в газовую фазу выделяется водород. Количество выделяющегося водорода регистрируют по повышению давления или методом масс-спектрометрии. Нагрев проводят до температуры ~920–950 К, при которой происходит кристаллизация образца и весь водород оказывается в газовой фазе. Данные по эффузии водорода обычно представляют в виде зависимости скорости эффузии от температуры. В спектрах эффузии можно выделить две температурные области 570–770 и 770–920 К. В области 570–770 К наблюдается один^{185–191, 193, 194} или два^{183, 186, 188, 189, 191} пика. Эффузия водорода в этой температурной области описывается процессом первого порядка и не лимитируется диффузией.^{185, 190} Считается, что низкотемпературный пик в этой области обусловлен выделением водорода из полигидридных групп,^{183, 187–189, 194} а более высокотемпературный пик — эффузией водорода из моногидридных групп.^{183, 188} В области 770–920 К регистрируется пик, положение которого зависит от скорости нагрева. Эффузия водорода в этом случае описывается кинетикой, имеющей более, чем первый порядок.^{185–187, 189, 192} Данный пик обусловлен выделением водорода из моногидридных групп.^{183, 185–189} В связи с интерпретацией пиков в спектрах эффузии водорода уместно упомянуть работы по термодесорбции водорода с поверхностей (111) и (100) монокристалла кремния^{113, 195–202} и с поверхности пористого кристаллического образца.²⁰² Установлено (см., например,^{198, 202}), что десорбция водорода из ди- и тригидридных групп происходит при 640–715 К, а из моногидридных групп — при 720–820 К.

Детальное сопоставление ИК-спектров и спектров эффузии водорода для аэрозольных частиц аморфного гидрогенизированного кремния, образованных при термическом разложении моносилана в струевом реакторе, проведено в работах^{36, 175}. Спектры эффузии образцов аэрозольных частиц, отобранных из потока, содержат два относительно узких пика с максимумами при 670 и 760 К и широкий пик с максимумом при 780 К. Установлено, что узкие пики обусловлены эффузией водорода соответственно из поли- и

Таблица 3. Частоты колебаний Si—H, активные в ИК-спектрах силанов.

Группа	Тип колебаний	Частота, см ^{–1}
SiH	Валентные	2000
	Изгиб	630
SiH ₂	Валентные	2090
	Ножничные	880
	Качание	630
SiH ₃	Валентные	2120
	Деформационные	905, 860
(SiH ₂) _n	Валентные	2090–2140
	Ножничные	890
	Качание	845
	»	630

моногидридных групп с частотой валентных колебаний 2000 см^{-1} ; широкий пик обусловлен эффузией водорода из моногидридных групп с частотой валентных колебаний $\sim 2100\text{ см}^{-1}$.

Исследования аморфного гидрогенизированного кремния методом протонного магнитного резонанса (см., например, ^{203–205}) показали, что спектры представляют собой суперпозицию двух линий — широкой ($20–30\text{ кГц}$) и узкой ($3–4\text{ кГц}$). Водород, которому соответствует широкая линия, принято называть «кластеризованной» фазой, а водород, дающий узкую линию — «разреженной» фазой. Атомы водорода обеих фаз связаны с атомами кремния ковалентной связью. Отличие между этими фазами заключается в том, что атомы водорода «кластеризованной» фазы расположены достаточно близко друг к другу, а атомы водорода «разреженной» фазы изолированы друг от друга.

В работе ³ для аэрозольных частиц аморфного гидрогенизированного кремния, полученных при термическом разложении моносилана, были сопоставлены данные ИК-спектроскопии и эффузии водорода, с одной стороны, и спектроскопии ЯМР, с другой. Сделан вывод, что водород «кластеризованной» фазы входит в состав моно- (с частотой колебания 2000 см^{-1}) и полигидридных групп. Водород «разреженной» фазы входит в состав моногидридных групп с частотой колебания 2100 см^{-1} . Экспериментальные данные позволили предположить, что группы SiH «кластеризованной» фазы локализованы внутри аморфной сетки кремния ²⁰⁶ в виде «водородных комплексов» — протяженных дефектов, стабилизированных водородом. ^{207–211} Моногидридные группы «разреженной» фазы расположены на поверхности сообщающихся микрополостей и микроканалов.

VII. Заключение

Термическое разложение силанов представляет собой сложный процесс, включающий различные стадии. Условно можно выделить основные составляющие механизма этого процесса.

1. Гомогенные элементарные реакции.
2. Гетерогенные реакции, протекающие на поверхности кремния, осажденного на стенки реактора.
3. Образование предшественников аэрозольных частиц (молекулярные кластеры Si_mH_n , $m = 10–20$), находящихся в равновесии с газообразными промежуточными продуктами.
4. Гомогенная нуклеация, т.е. образование мельчайших аэрозольных частиц, для которых прямые реакции роста имеют существенно большую скорость, чем обратные реакции распада.
5. Гетерогенное осаждение молекул и малых кластеров на поверхность частиц («конденсация»).
6. Коагуляция и коалесценция частиц. На начальных стадиях роста, когда скорость коалесценции превышает скорость коагуляции, образуются относительно круглые частицы. На последующих стадиях, когда коагуляция начинает преобладать, образуются агломераты частиц (так называемые первичные частицы).
7. Спекание первичных частиц в агломерате, т.е. превращение нескольких соседних частиц в одну первичную частицу.
8. Химические и структурные превращения внутри аэрозольных частиц.

Чтобы установить механизм пиролиза в целом, необходимо подробно изучить каждую из упомянутых стадий, поскольку все они тесно связаны между собой и взаимно влияют друг на друга. Только многостороннее исследование с привлечением современных физико-химических методов позволит получить полную картину процесса.

Литература

1. F.O.Riese. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3035 (1933)
2. Н.А.Васильева, Р.А.Буянов, К.И.Замараев. *Хим. физика*, **3**, 688 (1984)
3. А.А.Онищук, В.П.Струнин, Р.И.Самойлова, А.В.Носов, М.А.Ушакова, В.Н.Панфилов. *J. Aerosol Sci.*, **28**, 1425 (1997)
4. Р.Г.Айвазян, В.В.Азатян, Л.Ф.Сатункина. *Кинетика и катализ*, **37**, 492 (1996)
5. B.A.Scott, R.D.Estes, J.M.Jasinski. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2544 (1988)
6. А.Г.Гаспарян, Г.Б.Ростомян, Р.А.Бадалян, Г.А.Арутюнян. *Кинетика и катализ*, **29**, 935 (1988)
7. М.С.Сухов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **18**, 1077 (1982)
8. M.Frenklach, L.Ting, H.Wang, J.M.Rabinowitz. *Isr. J. Chem.*, **36**, 293(1996)
9. F.Slootman, J.-C.Parent. *J. Aerosol Sci.*, **25**, 15 (1994)
10. R.Robertson, D.Hils, A.Gallagher. *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 397 (1984)
11. J.W.Erwin, M.A.Ring, H.E.O'Neal. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 1067 (1985)
12. Н.К.Сердюк, В.П.Струнин, Е.Н.Чесноков, В.Н.Панфилов. *Кинетика и катализ*, **26**, 790 (1985)
13. R.T.White, R.L.Espino-Rios, D.S.Rogers, M.A.Ring, H.E.O'Neal. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 1029 (1985)
14. M.A.Ring, M.J.Puentes, H.E.O'Neal. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4845 (1970)
15. J.H.Purnell, R.Walsh. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **293**, 543 (1966)
16. Г.Г.Девярых, В.М.Кедяркин, А.Д.Зорин. *Журн. неорг. химии*, **10**, 1528 (1965)
17. S.V.Maklakov, R.G.Aivazyan, V.V.Azatyanyan, P.V.Zhirkov, L.F.Satunkina. *Mendeleev Commun.*, 120 (1995)
18. P.Neudorfl, A.Jodhan, O.P.Strausz. *J. Phys. Chem.*, **84**, 338 (1980)
19. Р.Г.Айвазян, В.В.Азатян, В.И.Калачев, В.И.Рубцов. *Физика горения и взрыва*, **30**, 85(1994)
20. G.Cochet, H.Mellottee, R.Delbourgo. *J. Chim. Phys.*, **71**, 1363 (1974)
21. W.G.Breiland, M.E.Coltrin, P.Ho. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3267 (1986)
22. W.G.Breiland, P.Ho, M.E.Coltrin. *J. Appl. Phys.*, **60**, 1505 (1986)
23. S.K.Iya, R.N.Flagella, F.S.DiPaolo. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1531 (1982)
24. С.Н.Хаас, М.А.Ринг. *Inorg. Chem.*, **14**, 2253 (1975)
25. B.A.Scott, R.D.Estes. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1005 (1989)
26. G.Hsu, R.Hogle, N.Rohatgi, A.Morrison. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 660 (1984)
27. А.А.Онищук, В.П.Струнин, М.А.Ушакова, В.Н.Панфилов. *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 99 (1998)
28. Л.Н.Красноперов, В.В.Носов, А.В.Бакланов, В.Н.Панфилов. *Хим. физика*, **7**, 528 (1988)
29. А.А.Онищук, А.И.Левыкин, В.П.Струнин, К.К.Сабelfeld, В.Н.Панфилов. *J. Aerosol Sci.*, **31**, 1263 (2000)
30. C.G.Newman, H.E.O'Neal, M.A.Ring, F.Leska, N.Shipley. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 1167 (1979)
31. В.Н.Вотинцев, И.С.Заслонко, В.С.Михеев, В.Н.Смирнов. *Кинетика и катализ*, **27**, 972 (1986)
32. H.-J.Mick, M.W.Markus, P.Roth, V.N.Smirnov. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 880 (1995)
33. C.G.Newman, M.A.Ring, H.E.O'Neal. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5945 (1978)
34. M.Koshi, S.Kato, H.Matsui. *J. Phys. Chem.*, **95**, 1223 (1991)
35. Х.Ю.Мик, П.Рот, В.Н.Смирнов, И.С.Заслонко. *Кинетика и катализ*, **35**, 485 (1994)
36. А.А.Онищук, В.П.Струнин, М.А.Ушакова, В.Н.Панфилов. *Phys. Status Solidi B*, **186**, 43 (1994)
37. А.А.Онищук, В.П.Струнин, М.А.Ушакова, В.Н.Панфилов. *Хим. физика*, **11**, 1136 (1992)
38. А.А.Онищук, В.П.Струнин, М.А.Ушакова, В.Н.Панфилов. *Хим. физика*, **13** (5), 129 (1994)
39. R.Becerra, R.Walsh. *J. Phys. Chem. B*, **96**, 10856 (1992)

40. J.M.Jasinski, R.Becerra, R.Walsh. *Chem. Rev.*, **95**, 1203 (1995)
41. I.Safarik, V.Sandhu, E.M.Lown, O.P.Staraus, T.N.Bell. *Res. Chem. Intermed.*, **14**, 105 (1990)
42. J.G.Martin, H.E.O'Neal, M.A.Ring. *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 613 (1990)
43. J.G.Martin, M.A.Ring, H.E.O'Neal. *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, 715 (1987)
44. J.Dzarnoski, S.F.Rickborn, H.E.O'Neal, M.A.Ring. *Organometallics*, **1**, 1217 (1982)
45. J.M.Jasinski, S.M.Gates. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 9 (1991)
46. J.M.Jasinski, B.S.Meyerson, B.A.Scott. *Ann. Rev. Chem.*, **38**, 109 (1987)
47. M.T.Swihart, S.L.Girshick. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 64 (1999)
48. H.E.O'Neal, M.A.Ring. *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 442 (1984)
49. J.M.Jasinski, R.D.Estes. *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 495 (1985)
50. B.B.Носов, С.М.Репинский, Ф.Н.Дульцев. *Кинетика и катализ*, **25**, 530 (1984)
51. R.Robertson, A.Gallagher. *J. Chem. Phys.*, **85**, 3623 (1986)
52. A.Doncaster, R.Walsh. *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 503 (1981)
53. J.A.Seetula, Y.Feng, D.Gutman, P.W.Seakins, M.J.Pilling. *J. Phys. Chem. B*, **95**, 1658 (1991)
54. J.Berkowitz, J.P.Greene, H.Cho, B.Rušćić. *J. Chem. Phys.*, **86**, 1235 (1987)
55. A.F.Sax, J.Kalcher. *J. Phys. Chem.*, **95**, 1768 (1991)
56. J.A.Pople, B.T.Luke, M.J.Frisch, J.S.Binkley. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2198 (1985)
57. P.Ho, M.E.Coltrin, J.S.Binkley, C.F.Melius. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4647 (1985)
58. P.Ho, C.F.Melius. *J. Phys. Chem. B*, **94**, 5120 (1990)
59. M.S.Gordon, T.N.Truong, E.K.Bonderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1421 (1986)
60. B.S.Meyerson, J.M.Jasinski. *J. Appl. Phys.*, **61**, 785 (1987)
61. J.Doyle, R.Robertson, G.H.Lin, M.Z.He, A.Gallagher. *J. Appl. Phys.*, **64**, 3215 (1988)
62. A.Tachibana, K.Yamaguchi, S.Kawauchi, Y.Kurosaki, T.Yamabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7504 (1992)
63. S.K.Loh, J.M.Jasinski. *J. Chem. Phys.*, **95**, 4914 (1991)
64. M.S.Gordon, D.R.Gano, J.S.Binkley, M.J.Frish. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2191 (1986)
65. M.E.Coltrin, R.J.Kee, J.A.Miller. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1206 (1986)
66. J.Espinosa-Garsía, J.Sanson, J.C.Corchado. *J. Chem. Phys.*, **109**, 466 (1998)
67. A.A.Onischuk, A.I.Levykin, V.P.Strunin, M.A.Ushakova, R.I.Samoilova, K.K.Sabelfeld, V.N.Panfilov. *J. Aerosol Sci.*, **31**, 879 (2000)
68. G.Raabe, J.Michl. *Chem. Rev.*, **85**, 419 (1985)
69. J.H.Purnell, R.Walsh. *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 330 (1984)
70. M.A.Ring, H.E.O'Neal. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10848 (1992)
71. M.E.Coltrin, R.J.Kee, G.H.Evans. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 819 (1989)
72. P.Ho, M.E.Coltrin, J.S.Binkley, C.F.Melius. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3399 (1986)
73. P.M.Agrawal, D.L.Thompson, L.M.Raff. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1069 (1990)
74. H.K.Moffat, K.F.Jensen, R.W.Carr. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7695 (1992)
75. H.K.Moffat, K.F.Jensen, R.W.Carr. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7683 (1992)
76. M.Bowrey, J.H.Purnell. *Proc. R. Soc. Lond. A, Math Phys. Sci.*, **321**, 341 (1971)
77. C.J.Giunta, R.J.McCurdy, J.D.Chapple-Sokol, R.G.Gordon. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1062 (1990)
78. J.E.Johannes, J.G.Ekerdt. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2135 (1994)
79. R.J.Bogaert, B.N.Baron, M.T.Klein, T.W.F.Russell, R.E.Rochelleau. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2960 (1989)
80. P.A.Breddels, H.Kanoh, O.Sugiura, M.Matsumura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1750 (1990)
81. W.A.P.Claassen, J.Bloem, W.G.J.N.Valkenburg, C.H.J.van den Brekel. *J. Cryst. Growth*, **57**, 259 (1982)
82. J.H.Comfort, R.Reif. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2386 (1989)
83. T.J.Donahue, R.Reif. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1691 (1986)
84. D.W.Foster, A.J.Learn, T.I.Kamins. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 1182 (1986)
85. G.Harbeke, L.Krausbauer, E.F.Steigmeier, A.E.Widmer, H.F.Kappert, G.Neugebauer. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 675 (1984)
86. M.K.Hatalis, D.W.Greve. *J. Appl. Phys.*, **63**, 2260 (1988)
87. F.Hottier, R.Cadoret. *J. Cryst. Growth*, **52**, 199 (1981)
88. T.I.Kamins, M.M.Mandurah, K.C.Saraswat. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 927 (1978)
89. H.Kanoh, O.Sugiura, M.Matsumura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 2613 (1993)
90. H.Kanoh, O.Sugiura, P.A.Breddels, M.Matsumura. *IEEE Electron Device Lett.*, **11**, 258 (1990)
91. B.S.Meyerson, B.A.Scott, R.Tsui. *Chemtronics*, **1**, 150 (1986)
92. A.M.Beers, J.Bloem. *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 153 (1982)
93. W.L.M.Weerts, M.H.J.M.de Croon, G.B.Marin. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1318 (1998)
94. Y.Mishima, M.Hirose, Y.Osaka, K.Nagamine, Y.Ashida, N.Kitagawa, K.Isogaya. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L46 (1983)
95. R.J.Buss, P.Ho, W.G.Breiland, M.E.Coltrin. *J. Appl. Phys.*, **63**, 2808 (1988)
96. D.Meakin, K.Papadopolou, S.Friligkos, J.Stoemenos, P.Migliorato, N.A.Economou. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 1547 (1987)
97. R.S.Rosler. *Solid State Technol.*, **20** (4), 63 (1977)
98. Y.M.Wu, R.M.Nix. *Surf. Sci.*, **306**, 59 (1994)
99. M.Sadamoto, J.H.Comfort, R.Reif. *J. Electron. Mater.*, **19**, 1395 (1990)
100. C.C.Cheng, J.T.Yates Jr. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **43**, 4041 (1991)
101. R.Jones. *Physica B*, **170**, 181 (1991)
102. S.M.Gates, C.M.Chiang. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 448 (1991)
103. J.J.Boland. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 1383 (1991)
104. U.Memmert, A.Berko, R.J.Behm. *Surf. Sci.*, **323**, L441 (1995)
105. Y.Wang, M.J.Bronikowski, R.J.Hamers. *Surf. Sci.*, **311**, 64 (1994)
106. D.-S.Lin, E.S.Hirschorn, T.-C.Chiang, R.Tsu, D.Lubben, J.E.Greene. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **45**, 3494 (1992)
107. D.Albertini, F.Thibaudau, L.Masson, F.Salvan. *Surf. Sci.*, **350**, L216 (1996)
108. M.Fehrenbacher, J.Spitzmuller, M.Pitter, H.Rauscher, R.J.Behm. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 3804 (1997)
109. M.Suemitsu, H.Nakazawa, N.Miyamoto. *Surf. Sci.*, **357–358**, 555 (1996)
110. H.Hirayama, T.Tatsumi, N.Aizaki. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2242 (1988)
111. K.Werner, S.Butzke, S.Radelaar, P.Balk. *J. Cryst. Growth*, **136**, 338 (1994)
112. M.Suemitsu, K.-J.Kim, H.Nakazawa, N.Miyamoto. *Appl. Surf. Sci.*, **107**, 81 (1996)
113. S.M.Gates, C.M.Greenlief, D.B.Beach, P.A.Holbert. *J. Chem. Phys.*, **92**, 3144 (1990)
114. Z.Jing, J.L.Whitten. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 1741 (1991)
115. L.-Q.Xia, M.E.Jones, N.Maity, J.R.Engstrom. *J. Chem. Phys.*, **103**, 1691 (1995)
116. K.J.Uram, U.J.Jansson. *Surf. Sci.*, **249**, 105 (1991)
117. M.Suemitsu, H.Nakazawa, T.Morita, N.Miyamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L625 (1997)
118. J.Braun, H.Rauscher, R.J.Behm. *Surf. Sci.*, **416**, 226 (1998)
119. Y.Suda, D.Lubben, T.Motooka, J.E.Greene. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **8**, 61 (1990)
120. S.M.Gates, S.K.Kulkarni. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2963 (1991)
121. D.Lubben, R.Tsu, T.R.Bramblett, J.E.Greene. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **9**, 3003 (1991)
122. F.C.Eversteijn. *Philos. Res. Rep.*, **26**, 134 (1971)
123. J.U.M.S.Murthy, N.Miyamoto, M.Shimbo, J.Nishizawa. *J. Cryst. Growth*, **33**, 1 (1976)
124. Z.M.Qian, H.Michiel, A.van Ammel, J.Nijs, R.Mertens. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2378 (1988)
125. C.H.J.van den Brekel, L.J.M.Bollen. *J. Cryst. Growth*, **54**, 310 (1981)
126. J.J.Wu, R.Flagan. *J. Appl. Phys.*, **61**, 1365 (1987)

127. M.K.Alam, R.C.Flagan. *Aerosol Sci. Technol.*, **5**, 237 (1986)
128. J.J.Wu, H.V.Nguyen, R.C.Flagan. *Langmuir*, **3**, 266 (1987)
129. T.Kojima, K.Usui, T.Furusawa. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **22**, 683 (1989)
130. J.H.Flint, R.A.Marra, J.S.Haggerty. *Aerosol Sci. Technol.*, **5**, 249 (1986)
131. J.H.Flint, J.S.Haggerty. *Aerosol Sci. Technol.*, **13**, 72 (1990)
132. M.Ehbrecht, F.Huisken. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **59**, 2975 (1999)
133. W.R.Cannon, S.C.Danforth, J.S.Haggerty, R.A.Marra. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 330 (1982)
134. J.S.Haggerty, W.R.Cannon. In *Laser-Induced Chemical Processes*. (Ed. J.I.Steinfeld). Plenum, New York; London, 1981. P. 183
135. R.Fantoni, E.Borsella, S.Piccirillo, C.A.Nannetti, R.Ceccato, S.Enzo. *Appl. Surf. Sci.*, **43**, 308 (1989)
136. S.N.Rogak, R.C.Flagan, H.V.Nguyen. *Aerosol Sci. Technol.*, **18**, 25 (1993)
137. A.Schmidt-Ott. *J. Aerosol Sci.*, **19**, 553 (1988)
138. A.P.Weber, U.Baltensperger, H.W.Gäggeler, A.Schmidt-Ott. *J. Aerosol Sci.*, **27**, 915 (1996)
139. H.D.Jang, S.K.Friedlander. *Aerosol Sci. Technol.*, **29**, 81 (1998)
140. S.Morooka, T.Yasutake, A.Kobata, K.Ikemizu, Y.Kato. *Int. Chem. Eng.*, **29**, 119 (1989)
141. S.H.Ehrmann, S.K.Friedlander, M.Zachariah. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 687 (1998)
142. S.N.Rogak, U.Baltensperger, R.C.Flagan. *Aerosol Sci. Technol.*, **14**, 447 (1991)
143. A.Kobata, K.Kusakabe, S.Morooka. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **37**, 347 (1991)
144. K.Okuyama, Y.Kousaka, N.Tohe, S.Yamamoto, J.J.Wu, R.C.Flagan, J.H.Seinfeld. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **32**, 2010 (1986)
145. A.J.Hurd, W.L.Flower. *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 178 (1988)
146. J.E.Martin, D.W.Schaefer, A.J.Hurd. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **33**, 3540 (1986)
147. G.D.Ulrich, J.W.Riehl. *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 257 (1982)
148. R.J.Samson, G.W.Mulholland, J.W.Gentry. *Langmuir*, **3**, 272 (1987)
149. S.di Stasio. *J. Aerosol Sci.*, **30**, 325 (1999)
150. H.X.Zhang, C.M.Sorensen, E.R.Ramer, B.J.Olivier, J.F.Merklin. *Langmuir*, **4**, 867 (1988)
151. A.A.Onischuk, V.P.Strunin, M.A.Ushakova, V.N.Panfilov. *J. Aerosol Sci.*, **28**, 207 (1997)
152. A.Yuuki, Y.Matsui, K.Tachibana. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 747 (1987)
153. K.J.Sladek. *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 654 (1971)
154. C.S.Herrick, D.W.Woodruff. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2417 (1984)
155. F.E.Kruis, J.Schoonman, B.Scarlett. *J. Aerosol Sci.*, **25**, 1291 (1994)
156. В.П.Пименов, В.И.Черняк, А.И.Горбунов. *Хим. физика*, **7**, 1520 (1988)
157. J.J.Wu, H.V.Nguyen, R.C.Flagan, K.Okuyama, Y.Kousaka. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **34**, 1249 (1988)
158. G.Lucovsky, W.B.Pollard. In *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon (II)*. (Eds J.D.Joannopoulos, G.Lucovsky). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York; Tokio, 1984. P. 86
159. M.Cardona. *Phys. Status Solidi B*, **118**, 463 (1983)
160. G.Lucovsky. *J. Non-Cryst. Solids*, **76**, 173 (1985)
161. G.Lucovsky. *J. Non-Cryst. Solids*, **141**, 241 (1992)
162. W.B.Pollard, G.Lucovsky. *Phys. Rev. B, Condens Matter*, **26**, 3172 (1982)
163. M.H.Brodsky, M.Cardona, J.J.Cuomo. *Phys. Rev. B, Condens Matter*, **16**, 3556 (1977)
164. G.Lucovsky, R.J.Nemanich, J.C.Knights. *Phys. Rev. B, Condens Matter*, **19**, 2064 (1979)
165. U.Jansson, K.J.Uram. *J. Chem. Phys.*, **91**, 7978 (1989)
166. Y.Toyoshima, K.Arai, A.Matsuda, K.Tanaka. *J. Non-Cryst. Solids*, **137/138**, 765 (1991)
167. N.Maley, I.Szafranek, L.Mandrell, M.Katiyar, J.R.Abelson, J.A.Thornton. *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 163 (1989)
168. E.C.Freeman, W.Paul. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **18**, 4288 (1978)
169. D.Masson, L.Paquin, S.Poulin-Dandurand, E.Sacher, A.Yelon. *J. Non-Cryst. Solids*, **66**, 93 (1984)
170. A.T.M.Wilbers, G.J.Meeusen, M.Haverlag, G.M.W.Kroesen, D.C.Schram, H.Kersten. *Thin Solid Films*, **204**, 59 (1991)
171. D.Dellafera, R.Labuschi, H.H.Roscher. *Philos. Mag. B, Phys. Condens. Matter. Electron. Opt. Magn. Prop.*, **45**, 607 (1982)
172. M.J.van den Boogaard, B.G.C.van den Ree, H.Meiling, R.E.I.Schropp, W.F.van der Veg. *Physica B*, **170**, 281 (1991)
173. H.Shanks, C.J.Fang, L.Ley, M.Cardona, F.J.Demond, S.Kalbitzer. *Phys. Status Solidi B*, **100**, 43 (1980)
174. C.J.Fang, K.J.Gruntz, L.Ley, M.Cardona, F.J.Demond, G.Muller, S.Kalbitzer. *J. Non-Cryst. Solids*, **35/36**, 255 (1980)
175. A.A.Onischuk, V.P.Strunin, M.A.Ushakova, R.I.Samoilova, V.N.Panfilov. *Phys. Status Solidi B*, **193**, 25 (1996)
176. G.Lucovsky, J.Yang, S.S.Chao, J.E.Tyler, W.Czubatyj. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **28**, 3225 (1983)
177. G.Lucovsky, J.Yang, S.S.Chao, J.E.Tyler, W.Czubatyj. *J. Non-Cryst. Solids*, **59/60**, 609 (1983)
178. G.Lucovsky, S.S.Chao, J.Yang, J.E.Tyler, W.Czubatyj. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **2**, 353 (1984)
179. J.S.Knights, R.A.Street, G.Lucovsky. *J. Non-Cryst. Solids*, **35/36**, 279 (1980)
180. P.John, I.M.Odeh, M.J.K.Thomas, M.J.Tricker, J.I.B.Wilson. *Phys. Status Solidi B*, **105**, 499 (1981)
181. G.Lucovsky, W.B.Pollard. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **1**, 313 (1983)
182. G.Lucovsky. *Solid State Commun.*, **29**, 517 (1979)
183. M.Pinarbasi, N.Maley, A.Myers, J.R.Abelson. *Thin Solid Films*, **171**, 217 (1989)
184. S.Furukawa, N.Matsumoto, T.Toriyama, N.Yabumoto. *J. Appl. Phys.*, **58**, 4658 (1985)
185. W.Beyer, H.Wagner. *J. Non-Cryst. Solids*, **59/60**, 161 (1983)
186. S.R.Das, S.Charbonneau, D.F.Williams, J.B.Webb, J.R.MacDonald, D.R.Polk, S.Zukotynski, J.Perz. *Can. J. Phys.*, **63**, 852 (1985)
187. J.A.McMillan, E.M.Peterson. *J. Appl. Phys.*, **50**, 5238 (1979)
188. D.K.Biegelsen, R.A.Street, C.C.Tsai, J.C.Knights. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **20**, 4839 (1979)
189. M.H.Brodsky. *Thin Solid Films*, **50**, 57 (1978)
190. S.Oguz, M.A.Paesler. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **22**, 6213 (1980)
191. F.Kozlowski, V.Petrova-Koch, A.Kux, W.Stadler, A.Fleischmann, H.Sigmund. *J. Non-Cryst. Solids*, **137/138**, 91 (1991)
192. W.Beyer, H.Wagner. *J. Appl. Phys.*, **53**, 8745 (1982)
193. H.Fritzsche, M.Tanielian, C.C.Tsai, J.Gaszi. *J. Appl. Phys.*, **50**, 3366 (1979)
194. P.John, I.M.Odeh, M.J.K.Thomas, M.J.Tricker, F.Riddoch, J.I.B.Wilson. *Philos. Mag. B, Phys. Condens. Matter. Electron. Opt. Magn. Prop.*, **42**, 671 (1980)
195. K.Sinniah, M.G.Sherman, L.B.Lewis, W.H.Weinberg, J.T.Yates Jr., K.C.Janda. *J. Chem. Phys.*, **92**, 5700 (1990)
196. S.M.Gates. *Surf. Sci.*, **195**, 307 (1988)
197. S.M.Gates, C.M.Greenlief, D.B.Beach. *J. Chem. Phys.*, **93**, 7493 (1990)
198. C.M.Greenlief, S.M.Gates, P.A.Holbert. *Chem. Phys. Lett.*, **159**, 202 (1989)
199. S.M.Gates, R.R.Kunz, C.M.Greenlief. *Surf. Sci.*, **207**, 364 (1989)
200. B.G.Koehler, C.H.Mak, D.A.Arthur, P.A.Coon, S.M.George. *J. Chem. Phys.*, **89**, 1709 (1988)
201. M.L.Wise, B.G.Koehler, P.Gupta, P.A.Coon, S.M.George. *Surf. Sci.*, **258**, 166 (1991)
202. P.Gupta, V.L.Colvin, S.M.George. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 8234 (1988)
203. M.A.Petrich. *Magn. Reson. Rev.*, **16**, 183 (1993)
204. J.B.Boyce, S.E.Ready. *Physica B*, **170**, 305 (1991)
205. H.Eckert. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **24**, 159 (1992)
206. A.A.Onischuk, R.I.Samoilova, V.P.Strunin, E.N.Chesnokov, R.N.Musin, V.S.Bashurova, A.G.Maryasov, V.N.Panfilov. *Appl. Magn. Reson.*, **15**, 59 (1998)

207. W.B.Jackson, S.B.Zhang. *Physica B*, **170**, 197 (1991)
208. N.M.Johnson. *J. Non-Cryst. Solids*, **137/138**, 11 (1991)
209. F.Buda, G.L.Chiarotti, R.Car, M.Parinello. *Physica B*, **170**, 98 (1991)
210. A.H.Mahan, D.L.Williamson, B.P.Nelson, R.S.Crandall. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **40**, 12024 (1989).
211. M.A.Robertson, S.K.Estreicher. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 17040 (1994)

MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF SILANES

A.A.Onischuk, V.N.Panfilov

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234–2350*

Data on the mechanism of thermal decomposition of silanes are generalised. The main stages of the process are distinguished and characterised. Attention is concentrated on the elementary homogeneous reactions, deposition of silicon from the gas phase and formation of aerosols. Various models of formation of aerosols are considered. The results of theoretical and experimental investigations of this process are discussed. Data on the chemical decomposition of the solid product of silane pyrolysis (wall deposit and aerosol particles) are presented. It is noted that the hydrogen content in the solid product varies over wide limits.

Bibliography — 211 references.

Received 10th May 2000